



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 58 818 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 175/04**  
C 09 D 175/02  
C 09 D 5/34  
C 09 K 3/10

⑦1 Aktenzeichen: 198 58 818.6  
⑦2 Anmeldetag: 21. 12. 1998  
④3 Offenlegungstag: 29. 6. 2000

**DE 198 58 818 A 1**

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Blum, Harald, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Clemens,  
Horst, 47802 Krefeld, DE; Ehlers, Michael, 47829  
Krefeld, DE; Irle, Christoph, Dr., 47800 Krefeld, DE;  
Wolff, Joachim, Dr., 51519 Odenthal, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Wäßrige reaktive Spachtelmassen (II)  
⑤7 Die Erfindung betrifft wäßrige reaktive 2-Komponen-  
ten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive  
Spachtelmassen, Verfahren zur Herstellung von wäßrigen  
reaktiven Spachtelmassen auf Basis von wäßrigen reakti-  
ven 2 Komponenten-Bindemittelkombinationen und die  
Verwendung solcher Spachtelmassen.

**DE 198 58 818 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen, Verfahren zur Herstellung von wässrigen reaktiven Spachtelmassen auf Basis von wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen und die Verwendung solcher Spachtelmassen.

Ungesättigte Polyesterharze als Bindemittel für Spachtelmassen sind seit langem bekannt. Solche Produkte enthalten jedoch größere Mengen reaktive, flüchtige Lösemittel, vorzugsweise Styrol, als copolymerisierbare Monomere. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Bindemittel auf Basis ungesättigter Polyester zu entwickeln, die so niedrige Viskosität besitzen, daß sie die für Spachtelmassen charakteristischen hohen Füllstoffmengen aufnehmen können und in Abwesenheit copolymerisierbarer Monomere trotz niedriger Molekulargewichte mit Hilfe von Peroxiden zu klebfreien Spachtelmassen gehärtet werden können. Beispielhaft genannt sei hier EP 154 924, in dem Polyester auf Basis ungesättigter Dicarbonsäuren, Diolen und Allylether beansprucht werden, die ohne reaktive, flüchtige Lösemittel zu Spachtelmassen formuliert werden können. Aufgrund der für eine Reihe von Anwendungen zu geringen Reaktivität bzw. zu langsamer Aushärtung und aufgrund des hohen Rohstoffkostenniveaus konnten sich solche und ähnliche Systeme im Markt bisher nicht durchsetzen. Wäßrige einkomponentige Spachtelmassen sind ebenfalls bekannt, solche Produkte weisen jedoch für viele Anwendungsbereiche nicht das erforderliche Eigenschaftsniveau auf.

Es besteht also nach wie vor die Aufgabe, Rohstoffe bzw. Bindemittelkombinationen für Spachtelmassen zur Verfügung zu stellen, die ohne Einsatz reaktiver, flüchtiger Lösemittel und unter Einsatz der für Spachtelmassen charakteristischen, hohen bis sehr Füllstoffmengen stabil formuliert und in praxisgerechten Zeiten zu qualitativ hochwertigen, auch in sehr dicken Schichten bis in den Zentimeterbereich anwendbaren, Spachtelmassen ausgehärtet werden können. Weitere wichtige Anforderungen an neue Bindemittelkombinationen für Spachtelmassen, sind eine schnelle Schleifbarkeit, eine für eine fachgerechte Verarbeitung unbedingt erforderliche spezielle Spachtelkonsistenz, eine hohe Härte bei gleichzeitig ausreichender Flexibilität, hohes Füllvermögen, eine gute Haftung auf verschiedenen Untergründen, sehr gute Überlackierbarkeit mit unterschiedlichen Lacksystemen und gute Beständigkeitseigenschaften.

Weitere wichtige Forderungen an moderne Spachtelmassen sind eine hohe Umweltverträglichkeit, d. h. ein niedriger Gehalt flüchtiger organischer Substanzen, sowie die Möglichkeit auf Basis geeigneter Bindemittelkombinationen durch Auswahl entsprechender Rohstoffe, Additive, Füllstoffe und Pigmente Spachtelmassen mit langer Verarbeitungszeit und trotzdem guter Reaktivität formulieren zu können.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion und mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanat, in der Lage sind, die oben genannten Anforderungen zu erfüllen. Die erfindungsgemäßen Bindemittelkombinationen und die daraus hergestellten Spachtelmassen enthalten nur geringe Mengen flüchtiger Bestandteile. Es ist möglich, durch geeignete Rohstoffauswahl lichtechte Spachtelmassen herzustellen, die praktisch keine Vergilbung oder Kreidung bzw. Verfärbung zeigen, es ist ebenfalls möglich, Spachtelmassen zu formulieren, die lange Verarbeitungszeit und gute Reaktivität vereinen.

Gegenstand der Erfindung sind also wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

- a) mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion und
- b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat.

Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

- a) mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungsprodukt aus
  - a1) mindestens einer Polyolkomponente,
  - a2) mindestens einer Di- und/oder Polyisocyanatkomponente,
  - a3) mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette,
  - a4) mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktionellen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450,
 wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht, und
- b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat mit einer Viskosität von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 1,5 bis 7,5.

Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

- a) mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungsprodukt aus
  - a1) 35 bis 85 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente,
  - a2) 5 bis 50 Gew.-% mindestens einer Di- und/oder Polyisocyanatkomponente,
  - a3) 1,5 bis 10 Gew.-% mindestens mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und minde-

stens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette,

- a4) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktionellen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450, 5  
wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht, und  
b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat mit einer Viskosität von 10 bis 10 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,15 bis 5,0,

wobei die Summe der %-Zahlen a1) bis a4) 100 beträgt. 10

Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

- a) mindestens einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungsprodukt aus 15  
a1) 40 bis 75 Gew.-% mindestens einer di- und/oder trifunktionellen Polyolkomponente auf Polyester und/oder Polyetherbasis des Molekulargewichtes 750 bis 3000 g/Mol,  
a2) 15 bis 45 Gew.-% mindestens einer Diisocyanatkomponente des Molekulargewichtes 168 bis 262,  
a3) 1,5 bis 8,5 Gew.-% mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette, 20  
a4) 1,5 bis 8 Gew.-% mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktionellen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450,  
wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht, und 25  
b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat mit einer Viskosität von 10 bis 10 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,15 bis 5,0,

wobei die Summe der %- Zahlen a1) bis a4) 100 beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus 30

- a) mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion,  
b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat mit einer Viskosität von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 1,5 bis 7,5,  
c) mindestens einem Pigment und/oder Füllstoff, 35  
d) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzmittel,  
e) gegebenenfalls weiteren in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren und  
f) gegebenenfalls Wasser und/oder organischem Lösemittel, 40

wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Komponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Komponente c)) 1 : 1,3 bis 1 : 20 beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

- a) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion, 45  
b) 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats mit einer Viskosität von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,0 bis 6,5,  
c) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigment und/oder Füllstoffes,  
d) 0 bis 3 Gew.-% Hilfsmittel, Zusatzmittel und/oder Additive,  
e) 0 bis 50 Gew.-% weitere, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegende Oligomere bzw. Polymere und 50  
f) 0 bis 20 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösemittel,

wobei die Summe aus a) bis f) 100 Gew.-% beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Komponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Komponente c)) 1 : 1,5 bis 1 : 15 beträgt. 55

Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

- a) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion, enthaltend das Umsetzungsprodukt aus 60  
a1) 35 bis 85 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente,  
a2) 5 bis 50 Gew.-% mindestens einer Di- und/oder Polyisocyanatkomponente,  
a3) 1,5 bis 10 Gew.-% mindestens mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette, 65  
a4) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktionellen

niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450,

wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht,

b) 1 bis 9,8 Gew.-% mindestens eines, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats mit einer Viskosität von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,0 bis 6,5,

c) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigment und/oder Füllstoffes,

d) 0 bis 3 Gew.-% Hilfsmittel, Zusatzmittel und/oder Additive,

e) 0 bis 50 Gew.-% weitere, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegende Oligomere bzw. Polymere und

f) 0 bis 20 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösemittel,

wobei die Summe aus a) bis f) 100 Gew.-% beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Komponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Komponente c)) 1 : 1,5 bis 1 : 15 beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

a) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungsprodukt aus

a1) 40 bis 75 Gew.-% mindestens einer di- und/oder trifunktionellen Polyolkomponente auf Polyester und/oder Polyetherbasis des Molekulargewichtes 750 bis 3000 g/Mol,

a2) 15 bis 45 Gew.-% mindestens einer Diisocyanatkomponente des Molekulargewichtes 168 bis 262,

a3) 1,5 bis 8,5 Gew.-% mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette,

a4) 1,5 bis 8 Gew.-% mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktionellen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450,

wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht, und

a) 1 bis 9,8 Gew.-% mindestens eines, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats mit einer Viskosität von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,0 bis 6,5,

b) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigment und/oder Füllstoffes,

c) 0 bis 3 Gew.-% Hilfsmittel, Zusatzmittel und/oder Additive,

d) 0 bis 50 Gew.-% weitere, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegende Oligomere bzw. Polymere und

e) 0 bis 20 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösemittel,

wobei die Summe aus a) bis f) 100 Gew.-% beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Komponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Komponente c)) 1 : 1,5 bis 1 : 15 beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige Spachtelmassen, bestehend aus

a) 22 bis 38 Gew.-% mindestens einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion,

b) 1 bis 7,5 Gew.-% mindestens eines, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats mit einer Viskosität von 10 bis 10 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,15 bis 5,0,

c) 53 bis 75 Gew.-% mindestens eines Pigment und/oder Füllstoffes,

d) 0 bis 2 Gew.-% Hilfsmittel, Zusatzmittel und/oder Additive,

e) 0 bis 20 Gew.-% weitere, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegende Oligomere bzw. Polymere und

f) 0 bis 10 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösemittel,

wobei die Summe aus a) bis f) 100 Gew.-% beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Komponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Komponente c)) 1 : 2,1 bis 1 : 10 beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmitteln d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die mindestens 85 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung erforderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Komponente, die bis zu 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b), zu der erfindungsgemäßen Spachtelmasse homogen vermischt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmitteln d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lö-

semittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die 90,2 bis 99,7 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung erforderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Komponente, die 9,8 bis 0,3 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b), zu der erfindungsgemäßen Spachtelmasse homogen vermischt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer isocyanatreaktive Gruppen enthaltenden Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die 96 bis 99,5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung erforderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Komponente, die 4 bis 0,5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b), zu der erfindungsgemäßen Spachtelmasse homogen vermischt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) und mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b) die erfindungsgemäße Spachtelmasse in einem geeigneten technischen Apparat, unmittelbar vor der Verarbeitung der Spachtelmasse, hergestellt wird, und diese dann gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser und/oder organischem Lösemittel auf die erforderliche Verarbeitungskonsistenz eingestellt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen in oder als wäßrige reaktive Spachtelmassen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen in oder als wäßrige reaktive Spachtelmassen für Holz, holzartige Untergründe und/oder Kork.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen in oder als wäßrige reaktive Spachtelmassen für metallische Untergründe, Fahrzeugkarosserien und/oder Kunststoffe.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen in oder als wäßrige reaktive Spachtelmassen für Marmor, Granit bzw. mineralische Untergründe.

Die Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen können isocyanatreaktive Gruppen enthalten wie z. B. Hydroxyl-, Amino-, Thio-, Epoxy-, Ketimin-, Aldimin-, Anhydrid-, Oxazolidin-, Amid-, Lactam-, sekundäre Aminfunktionen aufweisende Asparaginsäureestergruppen, Phenol- und Carboxyl bzw. Carboxylat-Gruppen.

Vorzugsweise enthaltene isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxylgruppen und/oder Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen. Es können auch Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen ohne Hydroxylgruppen eingesetzt werden.

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven Bindemittelkombinationen bzw. Spachtelmassen enthaltenen Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen geeignete Polyolkomponenten a1) sind z. B. Polyesterpolyole (z. B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62-65). Geeignete Rohstoffe zur Herstellung dieser Polyesterpolyole sind difunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,3-, 1,4-, 2,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylhexandiol, Triethylenglykol, hydrierte Bisphenole, Trimethylpentandiol, Diethylendiglykol, Dipropylendiglykol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und difunktionelle Carbonsäuren bzw. deren Anhydride wie Adipinsäure, Phthalsäure(anhydrid), Isophthalsäure, Maleinsäure(anhydrid), Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure(anhydrid), Hexahydrophthalsäure(anhydrid), Bernsteinsäure(anhydrid), Fumarsäure, Azelainsäure, Dimerfettsäure. Ebenfalls geeignete Polyesterrohstoffe sind Monocarbonsäuren wie Benzoesäure, 2-Ethylhexansäure, Ölsäure, Sojaölfettsäure, Stearinfettsäure, Erdnußölfettsäure, Leinölfettsäure, Nonansäure, Cyclohexanmonocarbonsäure, Isononansäure, Sorbinsäure, Konjuenfettsäure, höherfunktionelle Carbonsäuren oder Alkohole wie Trimellithsäure(anhydrid), Butantetracarbonsäure, Trimerfettsäure, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Rizinusöl, Dipentaerythrit und andere nicht namentlich genannte Polyesterrohstoffe.

Ebenfalls geeignete Polyesterrohstoffe sind Sulphonatgruppen enthaltende Mono-, Di- bzw. Tricarbonsäuren bzw. Mono-, Di- bzw. Triole wie z. B. das Natrium- oder Kaliumsalz der Sulphoisophthalsäure. Durch Verwendung solcher Bausteine bei der Polyesterpolyolherstellung ist es möglich, Sulphonatgruppen enthaltende Polyolkomponenten a1) zur Herstellung der Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen a) einzusetzen und so einen Teil oder auch die Gesamtmenge der zur Herstellung einer stabilen Dispersion erforderlichen Hydrophilie über das Polyesterpolyol in die Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion einzubauen.

In diesem speziellen Fall ist die für die Hydrophilierung erforderliche Menge hydrophiler Komponenten a3) im Polyesterpolyol a1) teilweise oder ganz mit eingehaut und dadurch in der Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthalten.

Ebenfalls geeignete Polyolkomponenten a1) sind Polycarbonatdiole die z. B. durch Umsetzung von Diphenyl- oder Dimethylcarbonat mit niedermolekularen Di- oder Triolen bzw. epsilon-Caprolacton-modifizierten Di- oder Triolen erhalten werden können.

Ebenfalls geeignet sind Polyesterdiole auf Lactonbasis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen wie z. B. epsilon-Caprolacton oder gamma-Butyrolacton an difunktionelle Startermoleküle handelt. Geeignete Startermoleküle können die oben genannten Diole, aber auch niedermolekulare Polyester- oder Polyetherdiole sein. Anstelle der Polymerisate

von Lactonen können auch die entsprechenden Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

Ebenfalls geeignete Polyolkomponenten a1) sind Polyetherpolyole. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid und/oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF<sub>3</sub> oder basischen Katalysatoren oder aber durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls auch im Gemisch oder nacheinander, an Starterkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole, Amine, Aminoalkohole oder Wasser erhältlich.

Die genannten Polyolkomponenten a1) können auch als Mischungen, gegebenenfalls auch zusammen mit anderen Polyolen a1) wie z. B. Polyesteramiden, Polyetherestern, Polyacrylaten, Polyolen auf Epoxidharzbasis, eingesetzt werden.

Die Hydroxylzahl der Polyole a1) liegt bei 5 bis 350, vorzugsweise bei 8 bis 200 mg KOH/g Substanz. Die Molekulargewichte der Polyole a) liegen zwischen 300 und 25 000, vorzugsweise zwischen 750 und 3000 g/Mol.

Bevorzugt werden als Polyole a1) Polyesterpolyole, insbesondere auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren und/oder Adipinsäure hergestellte Polyesterpolyole und/oder di- bzw. trifunktionelle Polyether auf Propylenoxid- bzw. Propylenoxid-/Ethylenoxidbasis bzw. Mischungen der genannten, gegebenenfalls auch mit anderen Polyolen eingesetzt.

Die Komponente a2) besteht aus mindestens einem organischen Di-, Tri- oder Polyisocyanat des Molekulargewichtes 140 bis 1500, vorzugsweise 168 bis 262. Geeignet sind z. B. Hexamethylen-diisocyanat (HDI, Desmodur H, Bayer AG), Isophorondiisocyanat (IPDI, Desmodur I, Bayer AG), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H12MDI, Desmodur W, Bayer AG), 1,4-Butandiisocyanat, Hexahydrodiisocyanatotoluol, Hexahydrodiisocyanatoxytol, Nonantriisocyanat, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), Xylylendiisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI) und auch andere nicht namentlich genannte Diisocyanate. Ebenfalls mitverwendet werden können an sich bekannte Polyisocyanate auf Basis der genannten und auch anderer Isocyanate mit Uretdion-, Biuret-, Allophanat-, Isocyanurat-, Iminoxadiazindion- und/oder Urethanstruktureinheiten.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von cycloaliphatischen oder aromatischen difunktionellen Isocyanaten des Molekulargewichtes 168 bis 222, gegebenenfalls in Kombination mit untergeordneten Mengen Hexamethylen-diisocyanat, insbesondere von Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Die Komponente a3) besteht aus mindestens einer hydrophilen (potentiell) ionischen Verbindung mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer zusätzlichen nichtionischen Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette.

Bei den ionischen Verbindungen a3) handelt es sich z. B. um mindestens eine, vorzugsweise eine oder zwei Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisende Carbonsäure, Sulfonsäure und/oder Phosphorsäure oder um deren Salze. Geeignete Säuren sind z. B. Hydroxypivalinsäure, Dimethylolessigsäure, 2,2'-Dimethylolpropionsäure, 2,2'-Dimethylolbuttersäure, Aminobenzoesäure, 2,2'-Dimethylolpentansäure, Additionsprodukte aus Acrylsäure und Diaminen wie z. B. Ethylendiamin oder Isophorondiamin. Geeignet sind auch gegebenenfalls Ethergruppen aufweisende Sulphonatdiöle, wie sie z. B. in der US 4 108 814 beschrieben werden. Ebenfalls geeignet sind aminofunktionelle Sulphonate mit ein oder zwei reaktiven, d. h. primären bzw. sekundären Aminogruppen.

Die freien Säuregruppen, insbesondere Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen stellen die vorstehend genannten "potentiell ionischen bzw. anionischen" Gruppen dar, während es sich bei den durch Neutralisation mit Basen bzw. Säuren erhaltenen salzartigen Gruppen, insbesondere Carboxylatgruppen und Sulphonatgruppen um die vorstehend angesprochenen "ionischen bzw. anionischen" Gruppen handelt.

(Potentiell) anionische Komponente a3) mit zwei oder drei reaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen können auch als Kettenverlängerungskomponente a4) verwendet werden.

In einer speziellen Ausführungsform können (potentiell) anionische Komponenten a3) neben Sulphonat- bzw. Carboxylatgruppen auch freie Carboxylgruppen, oder auch nur freie Carboxylgruppen und/oder Anhydridgruppen enthalten und durch eine Kondensationsreaktion, z. B. über Ester- oder Amidbindungen direkt in die Polyolkomponente a1) eingebaut sein.

Dadurch kann ein Teil oder auch die Gesamtmenge der zur Herstellung stabiler Dispersionen erforderlichen hydrophilen Gruppen aus a3) direkt in a1) eingebaut sein. Dafür geeignete Verbindungen a3), die dann als Rohstoffkomponente in a1) eingebaut sind, sind z. B. das Natrium- oder Kaliumsalz der Sulphoisophthalsäure, Trimellithsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, wobei die letztgenannten Anhydride in bekannter Art und Weise durch Umsetzung eines Teils der Hydroxylgruppen der Polyolkomponente a1) mit dem Anhydrid unter Ausbildung von Carboxylgruppen tragenden Halbestern umgesetzt werden, und wobei die Carboxylgruppen vor dem Dispergieren des Polyurethans bzw. des Polyurethan-Polyharnstoffes zumindestens teilweise in Carboxylatgruppen überführt werden.

Nichtionisch hydrophile Verbindungen a3) können gegebenenfalls mitverwendet werden und weisen pro Molekül eine oder zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen auf, insbesondere Hydroxyl- und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen sowie mindestens eine hydrophile Polyetherkette. Die Polyetherketten dieser Verbindungen bestehen zu 30% bis 100% aus eingebauten Ethylenoxideinheiten, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform 40 bis 95% eingebaute Ethylenoxideinheiten neben 5 bis 60% eingebauten Propylenoxideinheiten vorliegen. Geeignete derartige Komponenten a3) weisen Molekulargewichte von 300 bis 6000 auf und sind z. B. monofunktionelle Polyethylen-/propylenglykolmonoalkylether wie Breox 350, 550, 750 von BP Chemicals, Polyether I.B. 25, I.B. 30, I.B. 34, I.B. 40 von Bayer AG, Polyethylen-/propylen-glykole wie Carbowax 300, 400, 1000, 2000, 6000 von Union Carbide, di- oder monofunktionelle Polyetheramine wie Jeffamine ED600, ED900, ED4000, M715, M1000, M2070 von Texaco.

Bevorzugt werden nichtionische monofunktionelle Komponenten a3) des Molekulargewichts 1000 bis 2500 mit einem Gehalt an eingebautem Propylenoxid von 10 bis 57% und einem Gehalt an eingebautem Ethylenoxid von 90 bis 43% eingesetzt.

Prinzipiell ist es auch möglich, Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen mit kationischen hydrophilen Gruppen, gegebenenfalls zusammen mit nichtionisch hydrophilen Verbindungen herzustellen und als erfindungsgemäße Bindemittelkombinationen in den erfindungsgemäßen Spachtelmassen einzusetzen. Dies ist z. B. dadurch mög-

lich, daß man Verbindungen a3) bei der Herstellung der Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen einsetzt, die zu, nach Neutralisation z. B. mit Säuren, hydrophilen quaternären Aminogruppen führen. Geeignete Verbindungen sind z. B. N-Methylethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, geeignete Neutralisationsmittel sind z. B. Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure.

Bei der Komponente a4) handelt es sich um mindestens eine von a1), a2) und a3) verschiedene niedermolekulare Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 450 mit einer, zwei oder mehr als zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen. Diese reaktiven Gruppen sind vorzugsweise Hydroxyl- und/oder primäre Amino- und/oder sekundäre Aminogruppen.

Monofunktionelle bzw. monoamino- und gleichzeitig hydroxyfunktionelle Komponenten a4) können als kettenabbrechende und gegebenenfalls zum Einbau endständiger Hydroxylgruppen geeignete Komponenten a4) eingesetzt werden. Es ist auf diesem Weg auch möglich andere funktionelle Gruppen in das Polyurethan bzw. den Polyurethan-Polyharnstoff einzubauen wie z. B. Alkoxysilangruppen oder ungesättigte copolymerisierbare Gruppen.

Entsprechende geeignete Komponenten a4) sind z. B. Diethanolamin, N-Methylethanolamin, Ethanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Aminomethylpropanol. Ebenfalls geeignet sind z. B. 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropylmethoxydiethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutylmethoxydiethoxysilan, 2-Ethylhexanol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Cyclohexanol, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Butandiolmonoacrylsäureester, ethoxyliertes bzw. propoxyliertes Hydroxyethylmethacrylat oder Butandiolmonoacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat oder Hydroxypropylacrylat oder Hydroxyethylacrylat.

Monoamino- und gleichzeitig hydroxyfunktionellen Komponenten a4) werden dabei so eingesetzt, daß entweder durch die Stöchiometrie der Reaktionskomponenten und/oder die Reaktionsführung sichergestellt ist, daß nur die Aminogruppe solcher Komponenten a4) mit der Isocyanatkomponente reagiert, und die Hydroxylgruppe(n) für die Vernetzungsreaktion bei Anwendung in den erfindungsgemäßen Spachtelmassen zur Verfügung steht.

Di- und höherfunktionelle Komponenten a4) können z. B. zum Aufbau von Hartsegmenten bzw. zur Einführung von Verzweigungsstellen während oder nach der Prepolymerherstellung oder als kettenverlängernd bzw. kettenverzweigend wirkende Komponenten a4) vor, während oder nach dem Dispergierschritt eingesetzt werden.

Zum Aufbau von Hartsegmenten bzw. zur Einführung von Verzweigungsstellen bei der Prepolymerherstellung werden vorzugsweise Dirole bzw. Triole wie z. B. Ethylenglykol, 1,2-, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylpentandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, ethoxyliertes- bzw. propoxyliertes Trimethylolpropan oder Glycerin oder Butandiol oder Propylenglykol oder Ethylenglykol oder Butandiol oder Bisphenol A oder Mischungen der genannten und auch anderer hydroxy- und/oder aminofunktioneller Startermoleküle für Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsreaktionen, das Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Propylencarbonat und 1 Mol Hydrazin und/oder Mischungen der genannten, gegebenenfalls auch mit weiteren Komponenten a4) eingesetzt.

Nach Herstellung des Prepolymers kettenverlängernd- bzw. kettenverzweigend eingesetzte Komponenten a4) enthalten vorzugsweise mindestens zwei reaktive primäre bzw. sekundäre Aminogruppen. Geeignete Verbindungen sind z. B. Ethylendiamin, Diethylentriamin, Isophorondiamin, 1,6-Hexamethyldiamin, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Hydroxyethylethylendiamin, Hydrazin(hydrat), das Umsetzungsprodukt aus Hydrazin und Aceton (Acetonazin), Propylendiamin, Dimethylethylendiamin, Adipinsäuredihydrazid, Sulphonatgruppen enthaltende Diaminkomponenten und/oder Mischungen der genannten, gegebenenfalls auch mit weiteren Komponenten a4).

Di- und/oder trifunktionelle (potentiell) anionische Komponenten a3) mit zwei oder drei reaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen, wie z. B. 2-Aminoethylaminoethansulphonat oder das 1 : 1-Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und Isophorondiamin können auch als Kettenverlängerungskomponente a4) eingesetzt werden. Dies kann in Kombination mit anderen oben genannten Verbindungen a4) geschehen, es kann jedoch auch eine Komponente a3) als alleiniges Kettenverlängerungsreagenz a4) fungieren.

Durch geeignete Auswahl der verschiedenen Komponente a4) können z. B. der Hartsegmentgehalt des Polyurethans bzw. des Polyurethan-Polyharnstoffes, der Molekulargewichtsaufbau durch Kettenverlängerung bzw. Kettenverzweigung und der Gehalt an für spätere Vernetzungsreaktionen zur Verfügung stehenden Gruppen, insbesondere von Hydroxylgruppen innerhalb weiter Grenzen eingestellt werden.

Die Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen können z. B. derart hergestellt werden, daß aus mindestens einem Polyol a1), mindestens einer Isocyanatkomponente a2), gegebenenfalls unter Mitverwendung hydrophiler Komponenten a3) bzw. einer Hartsegmente bildenden Komponente a4) zunächst ein isocyanatfunktionelles Prepolymer hergestellt wird, dann gegebenenfalls ein Teil oder die Gesamtmenge der verbleibenden Isocyanatgruppen mit einer Kettenabbruchskomponente a4) umgesetzt wird, und vor, während oder nach dem Dispergieren gegebenenfalls mit einer hydrophilen Komponente a3) und/oder einer kettenverlängernden Komponente a4) umgesetzt wird und anschließend die gegebenenfalls noch verbleibenden Isocyanatgruppen nach dem Dispergieren mit mindestens einer kettenabbrechenden, kettenverlängernd bzw. -kettenverzweigend wirkenden Komponente a4) zur Reaktion gebracht werden und anschließend das vor, während oder nach der Prepolymerherstellung gegebenenfalls zugesetzte Lösemittel gegebenenfalls destillativ entfernt wird.

Die Umsetzung der Komponenten kann unter Zusatz von Katalysatoren wie z. B. Dibutylzinndilaurat, Zinn-2-octoat, Dibutylzinnoxid oder Diazabicyclononan durchgeführt werden.

Zur Überführung der Säuregruppen in Salzgruppen können z. B. Amine wie Triethylamin, N-Methylmorpholin, Diisopropylamin, Hydroxamine wie Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Aminomethylpropanol, Kalium- oder Natriumhydroxid, Ammoniak und Di- bzw. Polyamine wie Hexamethyldiamin, Diisopropylethylamin, Isophorondiamin, Dimethylethylendiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, Trimethylhexandiamin, Dimethylhexandiamin, Jeffamine (Texaco) wie z. B. 3,3'-(1,4-Butandylbis(oxy))bis-1-propanamin, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylcyclohexanamin), 4,4'-Methylen-bis-(2-methylcyclohexanamin), 4,4'-Methylen-bis-cyclohexanamin eingesetzt werden.

Bevorzugte Neutralisationsmittel sind Ammoniak, N-Methylmorpholin, Triethylamin und Diisopropylethylamin.

Die Neutralisationsgrade liegen im allgemeinen zwischen 30 und 150%, vorzugsweise bei 50 bis 90%.



In einer bevorzugten Ausführungsform wird die komplette Menge an Neutralisationsmittel bereits vor dem Dispergieren des Prepolymeren bzw. Polymeren in/mit Wasser zugegeben.

Nach dem Dispergieren in/durch Wasser wird solange gerührt, bis sämtliche gegebenenfalls noch vorhandene Isocyanatgruppen abreagiert haben. Ebenfalls möglich ist eine vollständige Umsetzung aller Isocyanatgruppen mit oben genannten Komponenten vor dem Dispergieren in/mit Wasser.

Die zur Herstellung der Dispersion gegebenenfalls eingesetzten Lösemittel können teilweise bzw. ganz aus der Dispersion durch Destillation abgetrennt werden. Bevorzugte Lösemittel sind z. B. Aceton, Methylethylketon, N-Methylpyrrolidon.

Gegebenenfalls können den Polymeren vor, während oder nach dem Dispergieren auch Hilfs- und Zusatzmittel, wie Antiabsetzmittel, Entschäumer, Verdicker, Emulgatoren, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Haftvermittler, Biozide, Antistatika, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Thermostabilisatoren usw. aber auch spezielle oligomere bzw. polymere Verbindungen mit oder ohne hydrophile Gruppen zugesetzt werden.

Bevorzugte Dispersionen aus dem Bereich der Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen sind Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen, insbesondere Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen auf Polyesterpolyol-Basis und auf Basis von mindestens 75 Gew.-% cycloaliphatischer oder aromatischer Isocyanatbausteine in Komponente a2).

Die Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen können auch in modifizierter Form in den erfindungsgemäßen Bindemittelkombinationen für Spachtelmassen bzw. in den erfindungsgemäßen Spachtelmassen eingesetzt werden.

Eine bevorzugte modifizierte Form sind polymerisatmodifizierte Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen. Diese Modifizierung kann beispielsweise derart erfolgen, daß 20 bis 90 Gew.-% Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion vorgelegt werden, und unter Verwendung geeigneter, Radikale erzeugender, Initiatoren und gegebenenfalls zusätzlicher Emulgatoren Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester und/oder Vinylaromaten und/oder Vinylester und/oder Vinylester und/oder andere copolymerisierbare Substanzen in Mengen von 80 bis 10 Gew.-% bei Temperaturen von 20 bis 95°C so zudosiert werden, daß höhervorzugsweise hochmolekulare Polyurethan-Polymerisat-Dispersionen bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Polymerisat-Dispersionen gebildet werden. Solche Dispersionen können z. B. eine Kern-Schale-Morphologie aufweisen, es können Pfropfprodukte entstehen oder auch verschlaufte Polymere gebildet werden.

Es können auch Mischungen verschiedener Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen eingesetzt werden, z. B. derart, daß hydroxyfunktionelle mit nichtfunktionellen oder carboxyfunktionellen Dispersionen oder Dispersionen mit niedriger Glasübergangstemperatur mit solchen mit hoher Glasübergangstemperatur oder Dispersionen mit unterschiedlichen Molekulargewichten kombiniert werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, spezielle Anforderungen wie z. B. hohe Härte und ausreichende Elastizität, oder sehr schnelle Schleifbarkeit und hohe Elastizität noch besser zu erfüllen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen mittlere Teilchendurchmesser (bestimmt z. B. durch Laserkorrelations-spektroskopie) von 20 bis 900, vorzugsweise von 50 bis 400 nm auf.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen Molekulargewichte von vorzugsweise > 50 000 g/Mol, besonders bevorzugt von > 100 000 g/Mol auf. Alle angegebenen Molekulargewichte sind Gewichtsmittel. Die Molekulargewichte können z. B. durch Gelpermeationschromatographie ermittelt werden.

Die Feststoffgehalte der Dispersionen betragen bei Viskositäten von 10 bis 150 Sekunden Auslaufzeit (DIN-4-Becher, 23°C) vorzugsweise mindestens 30%. Die pH-Werte liegen vorzugsweise zwischen 6,0 und 10,5.

Geeignete Polyisocyanate b) sind Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen auf Basis aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatisch-aliphatischer und/oder aromatischer Mono-, Di- und/oder Triisocyanate. Die Polyisocyanate weisen bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 10 bis 20 000, vorzugsweise von 10 bis 10 000 mPas auf. Falls erforderlich, können die Polyisocyanate in Abmischung mit geringen Mengen an geeigneten Lösemitteln zum Einsatz gelangen, um die Viskosität auf einen Wert innerhalb des genannten Bereiches abzusenken.

Geeignete monomere Isocyanate zur Herstellung der Polyisocyanate b) sind z. B. 1,6-Hexamethyldiisocyanat (Desmodur H, Bayer AG), 1,4-Butandiisocyanat, Isophorondiisocyanat (Desmodur I, Bayer AG), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan (Desmodur W, Bayer AG), 1,4-Bis-isocyanatocyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI, Bayer AG) Hexahydro-4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat Xylylendiisocyanat, m- bzw. p-Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,3- bzw. 1,4-Bis-(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, Bis-(2-isocyanatophenyl)methan, Bis-(4-isocyanatophenyl)methan, Nonantriisocyanat, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatoheptan, 1,10-Diisocyanatodecan, Hexahydroxylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 4, (3)-Isocyanatomethylcyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat, Stearylisocyanat und andere Isocyanate, wie sie z. B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl, Bd 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 61-70 beschrieben werden. Es können auch Mischungen der genannten und auch anderer Isocyanate eingesetzt werden. Bevorzugte Diisocyanate sind Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat sowie als Triisocyanat Nonantriisocyanat.

Geeignete Polyisocyanate werden aus den genannten oder auch aus anderen Diisocyanaten und/oder Triisocyanaten, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Mono- und/oder Triisocyanaten oder unter Mitverwendung von Monoalkoholen, Diolen und/oder Polyolen nach literaturbekannten Methoden hergestellt und weisen z. B. Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Carbodiimid-, Uretidion-, Urethan- und/oder Harnstoffstruktureinheiten auf. Vorzugsweise werden Polyisocyanate mit mehr als 65% aliphatischen und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatendgruppen und Isocyanurat, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder Urethanstruktureinheiten eingesetzt. Ganz besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten als Isocyanatbausteine, gegebenenfalls neben anderen, in der Regel hydroxyfunktionellen Bausteinen, Hexamethyldiisocyanat, Mischungen von Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat oder Isophorondiisocyanat als Ausgangsmaterial.

Die zur Herstellung der Polyisocyanate verwendeten Diisocyanate können prinzipiell auch direkt als Polyisocyanat b) eingesetzt werden, dies ist jedoch nicht bevorzugt.



Polyisocyanatkomponenten b) können als hydrophobe Polyisocyanate, das heißt als keine hydrophilen, die Dispergierung unterstützenden bzw. ermöglichenden Struktureinheiten enthaltenden Polyisocyanate, eingesetzt werden. In diesem Fall werden bevorzugt Polyisocyanate mit einer Viskosität < 1500, ganz besonders bevorzugt mit Viskositäten < 500 mPas/23°C eingesetzt. Dadurch ist eine gute Vermischung mit dem Reaktionspartner auch bei geringen Scherkräften sichergestellt. Falls die Eigenviskosität der hydrophoben Polyisocyanate nicht in dem bevorzugten Viskositätsbereich liegt, wird dieses vorzugsweise durch Zusatz geeigneter Verdünnungsmittel eingestellt.

Bevorzugte hydrophobe Polyisocyanatkomponenten b) sind z. B. niedrigviskose Hexamethylendiisocyanattrimerisate wie z. B. Desmodur VP LS 2025/1 (Bayer AG), niedrigviskose Hexamethylendiisocyanatpolyisocyanate mit Uretdion- und/oder Allophanat- und/oder Trimerisatstruktureinheiten wie z. B. Desmodur N 3400 (Bayer AG), Desmodur VP LS 2102 (Bayer AG) und insbesondere Nonantriisocyanat.

Polyisocyanatkomponenten b) können auch als hydrophile Polyisocyanate eingesetzt werden. Eine Hydrophilierung ist z. B. durch Umsetzung der Polyisocyanate mit unterschüssigen Mengen an hydrophilierenden Polyetheralkoholen, z. B. auf Ethylenoxid- oder Ethylenoxid/Propylen-oxidbasis, die ein oder zwei isocyanatreaktiven Gruppen, vorzugsweise Hydroxylgruppen enthalten, möglich. Die Herstellung derartiger hydrophilierter Polyisocyanate ist beispielsweise in der EP-A 540 985 beschrieben.

Ebenfalls möglich ist eine Hydrophilierung mittels der oben beschriebenen Polyether durch Umsetzung unterschüssiger Mengen dieser Polyether unter Verwendung geeigneter Katalysatoren wie z. B. Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat mit Polyisocyanaten, insbesondere Polyisocyanaten mit Isocyanurat-, Biuret-, Urethan- und/oder Iminooxadiazindionstruktureinheiten unter Ausbildung von hydrophilierenden Allophanatstruktureinheiten ("Allophanathydrophilierung"). Durch diese Allophanathydrophilierung können z. B. zwei dreifach isocyanatfunktionelle Isocyanuratstruktureinheiten mittels eines Polyethermoleküls hydrophiliert werden. Solche Produkte zeichnen sich z. B. dadurch aus, daß aufgrund des speziellen Herstellverfahrens und der speziellen Struktur der hydrophilen Gruppen, eine besonders effektive Hydrophilierung und außerdem eine erhöhte Funktionalität vorliegt.

Es wurde gefunden, daß entsprechende Polyisocyanatkomponenten b) die Herstellung erfindungsgemäßer Spachtelmassen mit besonders hohem Eigenschaftsniveau, insbesondere bezüglich Härte, Schleifbarkeit, Beständigkeitseigenschaften und Haftung ermöglichen. Solche, durch Allophanathydrophilierung modifizierten Polyisocyanate b) werden daher ganz besonders bevorzugt eingesetzt.

Ebenso möglich ist eine Hydrophilierung durch Zusatz externer Emulgatoren ionischer und/oder nichtionischer Art zu den Polyisocyanaten.

Ebenfalls möglich ist die Verwendung intern ionisch hydrophilierter Polyisocyanate, welche z. B. durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxy- oder Aminogruppen aufweisenden gegebenenfalls neutralisierten Säuren erhalten werden können.

Ebenfalls möglich ist die Verwendung von Polyisocyanaten, die sowohl eine hydrophile, als auch eine hydrophobe Modifizierung, z. B. durch Umsetzung mit langkettigen Monoalkoholen erfahren haben.

Ebenfalls möglich ist die Verwendung von Polyisocyanaten bzw. Polyisocyanatgemischen, die durch verschiedene der genannten und auch anderer Modifizierungen hydrophiliert worden sind.

Falls erforderlich kann auch die Einarbeitung hydrophiler Polyisocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Spachtelmassen durch Absenken der Viskosität mittels Zusatz organischer Verdünnungsmittel optimiert werden.

Je nach Anforderungsprofil können sowohl gering hydrophilierte, das heißt mit weniger als 5 Gew.-% hydrophilen Gruppen, als auch normal hydrophilierte, das heißt mit 5 bis 20 Gew.-% hydrophilen Gruppen, als auch hochhydrophilierte Polyisocyanate, das heißt mit mehr als 20 Gew.-% hydrophilen Gruppen eingesetzt werden.

Es können auch Mischungen verschiedener Polyisocyanate, z. B. Mischungen aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Polyisocyanat, oder Mischungen von Polyisocyanaten auf verschiedener Diisocyanatbasis, wie z. B. eine Mischung aus einem cycloaliphatischen Polyisocyanat und einem aliphatischen Polyisocyanat eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden mit Polyether gering oder normal hydrophilierte Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, gegebenenfalls in Abmischung mit niedrigviskosen, hydrophoben Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, oder in Abmischung mit Nonantriisocyanat eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von über die Allophanatbildung hydrophilierten Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, gegebenenfalls in Abmischung mit niedrigviskosen Hexamethylendiisocyanattrimerisaten wie z. B. Desmodur VP LS 2025/1 (Bayer AG) oder/und niedrigviskosen Hexamethylendiisocyanatpolyisocyanaten mit Uretdion- und/oder Allophanatstruktureinheiten wie z. B. Desmodur N 3400 (Bayer AG) oder Desmodur VP LS 2102 (Bayer AG).

Je Äquivalent an isocyanatreaktiven Gruppen im Polyurethan bzw. Polyurethan-Polyharnstoff a) und in der gegebenenfalls mitverwendeten Komponente c) werden mindestens 0,5 Äquivalente an Polyisocyanat b) eingesetzt. Vorzugsweise werden je Äquivalent Hydroxylgruppen in a) 0,8 bis 2,0, besonders bevorzugt 1 bis 1,4 Äquivalente an Polyisocyanat b) eingesetzt. Für den Fall, das Polyurethane bzw. Polyurethan-Polyharnstoffe ohne Hydroxylgruppen verwendet bzw. mitverwendet werden, wird mindestens soviel Polyisocyanat b) eingesetzt, als ob das Polyurethan- bzw. der Polyurethan-Polyharnstoff ohne Hydroxylgruppen mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise 2 oder mehr Gew.-% Hydroxylgruppen aufweisen würde.

Die Funktionalitäten der Polyisocyanate b) sind prinzipiell frei wählbar, geeignet sind z. B. Funktionalitäten von 1,5 bis 7,5, vorzugsweise von 2,0 bis 6,5 und besonders bevorzugt von 2,15 bis 5.

Geeignete Komponenten c) - Pigmente, Füllstoffe, Extender, farbgebende oder sonstige Zusätze - können z. B. sein: Talkum, Zinkoxide, Zinkphosphate, Schwerspat, Kaolin, Siliciumoxide, Silicate, Eisenoxide, Chromoxide, Titandioxide, sonstige anorganische oder auch organische Farbpigmente, mikronisierter Talk, Kreide, Calciumcarbonat, Dolomit, Calcit, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat, Aluminiumsilicate, Magnesiumsilikate, Feldspat, Eisenglimmer, Glasfasern, Glaskugeln.

Vorzugsweise als Komponenten c) können enthalten sein: Ein Talkum für gute Schleifbarkeit, ein Talkum für hohe

Füllung, Zuschlagextender wie Calciumcarbonat oder Bariumsulfat, ein Korrosionsschutzpigment wie z. B. Zinkphosphat/Zinkoxid für metallische Untergründe und ein farbgebendes anorganisches Pigment wie z. B. Titandioxid.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven Spachtelmassen lassen sich durch fachgerechte Auswahl der eingesetzten Talkumarten und -mengen bezüglich Haftung und Schleifbarkeit innerhalb weiter Grenzen optimieren. Dolomit, Calcit oder Schwerspat geben dem Spachtel ein kompaktes Gefüge, dies ist z. B. bei Feinspachteln sehr wichtig. Schwerspatmehle (möglichst mit niedrigem Eisengehalt) verbessern die Verziehbarkeit der Spachtel. Als farbgebende Pigmente werden vorzugsweise anorganische Pigmente wie z. B. Bayertitan-Rutiltypen, Chromoxid und/oder Bayferrox-Eisenoxidtypen in geringen Mengen, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmenge an Komponenten c), eingesetzt.

- 10 Komponente(n) c) sind mengenmäßig die Hauptkomponente der erfindungsgemäßen Spachtel.

Bezogen auf Feststoffgehalte ist das Gewichtsverhältnis von c) zu allen anderen Komponenten 1,3 bis 20 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 15 : 1 und ganz besonders bevorzugt 2,1 bis 10 : 1.

Geeignete Komponenten d) – Hilfsmittel, Zusatzmittel, Additive – können z. B. sein:

- 15 Entschäumer, Verlaufshilfsmittel, Antiabsetzmittel, Katalysator, Entlüftungshilfsmittel, Stabilisatoren zur Verhinderung/ Reduzierung von Abbau durch UV-Strahlung bzw. von oxidativem Abbau, Verdicker, Rheologiehilfsmittel, Thixotropierhilfsmittel, Benetzungshilfsmittel, Dispergierhilfsmittel, Konservierungsmittel, Verlaufshilfsmittel, Emulgatoren, Schutzkolloide, Antischaummittel, Korrosionsinhibitor, Antiausschwimmittel, Antihautmittel.

Bevorzugt eingesetzte Komponenten d) sind z. B. Antiabsetzmittel, Verdickungsmittel, Benetzungshilfsmittel, Entschäumer und Thixotropierhilfsmittel.

- 20 Gegebenenfalls mit zu verwendende Komponenten e) können z. B. sein, 100%, in gelöster oder in Form von gegebenenfalls wäßrigen Dispersionen bzw. Emulsionen vorliegende, oligomere und/oder polymere Produkte wie z. B. Polyurethane, Polyurethan-Polyharnstoffe, Polyharnstoffe, Polymerisate, Acrylatcopolymerisate, Styrol enthaltende Polymere, Polyolefinharze, Polybutadienharze, Polyester, Ungesättigte Polyester, Alkydharze, zur oxidativen Vernetzung befähigte Polymere, Allylether enthaltende Produkte, Cellulose und Cellulosederivate, Melamin-Aldehyd-Harze, Harnstoffharze, Polyepoxide, Carbodiimidstrukturen enthaltend Produkte, Polyamine, Thiolgruppen enthaltende Produkte, Reaktivverdünner mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen wie z. B. flüssige Dirole, Triole, Tetraole, Aminoalkohole, Diamine oder Polyamine, insbesondere in Form von in der Reaktivität reduzierten Asparginsäureestern, z. B. erhältlich durch Umsetzung von primären, mindestens difunktionellen Aminen mit Maleinsäuredialkylestern, Produkte mit weichmachender Wirkung wie z. B. Dibutylphthalat oder Dioctylphthalat, Chlorkautschuk, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylester, Polyvinylpyrrolidon, Alkoxysilanstrukturen enthaltende Produkte, Fluor enthaltend Produkte, blockierte Isocyanatgruppen enthaltende Substanzen, Phenolharze, Carboxylfunktionelle Polymere bzw. Oligomere, Epoxylfunktionelle Polymere bzw. Oligomere, Polyamidharze, Siliconharze, Wasserglas, Polymere oder Oligomere auf Basis von Kieselsäureestern, Kieselsole, Kieselgele.

- 35 Durch Zusatz der Komponenten e) können, falls dies für bestimmte Anforderungen notwendig ist, spezielle Eigenschaften der erfindungsgemäßen Spachtelmassen eingestellt werden.

Epoxy- oder carbodiimidfunktionelle Komponenten e) können z. B. zugesetzt werden, um nach Applikation der Spachtelmasse eine zusätzliche Vernetzungsreaktion zwischen Carboxylgruppen des Polyurethans- bzw. Polyurethan-Polyharnstoffes und den Epoxygruppen zu ermöglichen und dadurch z. B. eine zweistufige Vernetzung und hohe Vernetzungsdichten zu erhalten.

- 40 Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen, ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die mindestens 85 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung erforderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Komponente, die bis zu 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b), zu der erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven Spachtelmasse homogen vermischt wird.

- 50 Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen, ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die 90,2 bis 99,7 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung erforderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Komponente, die 9,8 bis 0,3 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b), zu der wäßrigen reaktiven Spachtelmasse homogen vermischt wird.

- 60 Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen, ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer isocyanatreaktive Gruppen enthaltenden Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die 96 bis 99,5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung erforderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Komponente, die 4 bis 0,5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b), zu der erfindungs-

gemäßen wäßrigen reaktiven Spachtelmasse homogen vermischt wird.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Herstellung von reaktiven Spachtelmassen, ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) und mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b) die erfindungsgemäße Spachtelmasse in einem geeigneten technischen Apparat, unmittelbar vor der Verarbeitung der wäßrigen reaktiven Spachtelmasse, hergestellt wird, und diese dann gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser und/oder organischem Lösemittel auf die erforderliche Verarbeitungskonsistenz eingestellt wird.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen bieten die Möglichkeit, durch geeignete Rohstoffauswahl, Additive, Füllstoffe, Pigmente sowohl hochreaktive wäßrige Spachtelmassen mit sehr schneller Schleifbarkeit, bei dann relativ kurzer Verarbeitungszeit bzw. kurzem Potlife, als auch wäßrige Spachtelmassen mit guter Reaktivität bzw. Schleifbarkeit und sehr langer Verarbeitungszeit, herzustellen. Spachtelmassen auf Basis der erfindungsgemäßen Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen zeichnen sich außerdem dadurch aus, das daraus hergestellte Spachtelmassen in der Regel über eine für Spachtelmassen ausgezeichnete Flexibilität verfügen. Durch geeignete Rohstoffauswahl, wie z. B. vorzugsweise aliphatische Polyisocyanate und lichtechte Polyesterpolyole/ oder ist es auch möglich, lichtechte wäßrige reaktive Spachtelmassen herzustellen, die unter den Bedingungen der verschiedenen Anwendungen von Spachtelmassen keine Verfärbung, Kreidung oder Abbauerscheinungen zeigen.

Mit den erfindungsgemäßen Spachtelmassen ist es somit möglich, praktisch alle denkbaren Anforderungsprofile für Spachtelmassen zu erfüllen.

Die erfindungsgemäßen Spachtelmassen enthalten nur geringe Mengen flüchtiger organischer Substanzen. Deren Anteil beträgt vorzugsweise weniger als 15, ganz besonders bevorzugt weniger als 7,5 Gew.-%.

Komponenten a), b), c), d) und e) können prinzipiell in beliebiger Reihenfolge bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Spachtelmassen ein- bzw. zugesetzt werden. Das optimale Verfahren ist im Einzelfall zu ermitteln und hängt z. B. vom jeweiligen Anforderungsprofil des Spachtels und der Reaktivität der einzelnen Rohstoffe ab.

Geeignete technische Apparate zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven Spachtelmassen können z. B. sein: Knet- oder Mischer wie z. B. Planetenmischer oder Butterflymischer, Dissolver.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven Spachtelmassen können beispielsweise appliziert werden als Ziehspachtel, Streichspachtel, Gießspachtel, Spritzspachtel.

Die Aushärtung der erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven Spachtelmassen kann bei 0 bis 80°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur erfolgen. Eine Aushärtung bei höheren Temperaturen oder insbesondere unter Einsatz von IR-Trocknern oder auch durch Mikrowellentrockner ist ebenfalls möglich.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen sind hervorragend geeignet in oder als wäßrige reaktive Spachtelmassen oder Reparaturspachtelmassen z. B. für Holz, holzartige Untergründe und/oder Kork, für metallische Untergründe, Fahrzeugkarosserien und/oder Kunststoffe, für Marmor, Granit, Beton bzw. mineralische Untergründe.

Spachtelmassen dienen z. B. zur Herabsetzung des Saugvermögens saugender Untergründe, zum Füllen und Glätten von Kanten und Flächen, zum Auffüllen von Vertiefungen, Hohlräumen, Poren, Dellen, Kratzern bis hin zu Löchern.

Autoreparaturspachtel ermöglichen so z. B. das Wiederherstellen ebener bzw. glatter Oberflächen für die anschließende Lackierung, die üblicherweise aus Grundierung, Füller und Decklack(en) besteht.

Marmorspachtel ermöglichen so, nach Auffüllen von Vertiefungen, Hohlräumen und Poren, das Zuschneiden, Schleifen und Polieren der Werkstücke zu glatten, hochwertigen Marmorteilen, die z. B. als Boden-, Treppen- oder Fensterbankbelag dienen können.

Holzspachtel ermöglichen so z. B. das Füllen und Glätten von Fehlstellen, Astlöchern usw. in Holz bzw. Holzwerkstoffen, so daß anschließend eine einheitliche, flächige, hochwertige Lackierung erfolgen kann.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven Spachtelmassen zeichnen sich aus durch gute Trocknung bzw. Aushärtung auch in dicken Schichten, lange Verarbeitungszeiten von bis zu 30 Minuten und mehr, durch sehr gute Haftung, auch auf kritischen Untergründen, durch gute Beständigkeitseigenschaften, durch gute Schleifbarkeit, durch gute Verarbeitbarkeit, insbesondere Verziehbarkeit und eine praxisgerechte Spachtelkonsistenz, durch hohes Füllvermögen, durch höhenelastische Eigenschaften und durch das völlige Fehlen von Schrumpf bei der Aushärtung.

Unter wäßrigen reaktiven Spachtelmassen sind dabei wäßrige 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen enthaltende Spachtelmassen zu verstehen, die neben mindestens einem Polyurethan bzw. Polyurethan-Polyharnstoff a) mindestens einen reaktiven Vernetzer mit freien Isocyanatgruppen b) enthalten, und unter Ausbildung eines Polyurethan- bzw. eines Polyurethan-Polyharnstoffnetzwerkes abreagiert. Die erfindungsgemäßen Bindemittelkombinationen für Spachtelmassen bzw. die damit hergestellten Spachtelmassen weisen ein beschränktes Potlife bzw. eine beschränkte Verarbeitungszeit auf. Durch Auswahl geeigneter Rohstoffe bei der Herstellung von a) bzw. b) und durch Auswahl von Art und Menge insbesondere der Komponente c), aber auch von d) und gegebenenfalls e), ist ein Anpassen der Reaktivität und des Potlifes bzw. der Verarbeitungszeit an die jeweiligen Anforderungen möglich. Es können prinzipiell sehr reaktive Systeme, vor allem aber Systeme mit langer Verarbeitungszeit und trotzdem noch guter Reaktivität hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen bzw. die daraus hergestellten wäßrigen reaktiven Spachtelmassen sind auch geeignet zur Verwendung in Dübelmassen und als dickschichtige Füller. Die erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen sind auch geeignet zur Verwendung in oder zu Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen bzw. glasfaserverstärkten Flächengebilden oder Gießmassen.

## Beispiele

## Komponenten b)

## 5 Polyisocyanat 1)

Allophanathydrophiliertes Polyisocyanat 1) auf Basis von Hexamethylendiisocyanat:  
 In einem Rührgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 850 g eines Hexamethylendiisocyanat-Trimerists (Desmodur N 3300, Bayer AG) unter trockenem Stickstoff zusammen mit 0,05 g Dibutylphosphat (Stabilisator) und  
 10 0,4 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat (Allophanatisierungskatalysator) bei 100°C vorgelegt. Innerhalb von 40 Minuten werden dann 150 g eines Polyethylenglykolmonomethylethers (Pluriol A 500E, OII-Zahl 112 mg KOII/g, BASF AG) so zudosiert, daß die Reaktionstemperatur 105°C nicht überschreitet. Nach Ende der Polyetherzugabe wird weitere 2 bis 3 Stunden bei 100°C gerührt, bis der einer vollständigen Allophanatisierung theoretisch entsprechende Isocyanatgehalt von 15,9% erreicht ist. Der Katalysator wird dann durch Zugabe von 0,1 g Benzoylchlorid deaktiviert und das Reakti-  
 15 onsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält ein wasserdispergierbares, hydrophiliertes Polyisocyanat 1) mit einer Viskosität von ca. 6000 mPas/23°C, einer Isocyanatfunktionalität von 4 und einem Isocyanatgehalt von 15,9%.

## Polyisocyanat 2)

20 Hydrophobes, niedrigviskoses Polyisocyanat 2): 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat, Bayer AG), Viskosität 12 mPas/23°C, Isocyanatfunktionalität 3, Isocyanatgehalt 50,1%.

## Polyisocyanat 3)

25 Hydrophobes Polyisocyanat 3): Hexamethylendiisocyanattrimerisat mit Iminooxadizindionstruktureinheiten. Viskosität 1000 mPas/23°C, Isocyanatgehalt 23,3% (Desmodur VP LS 2294, Bayer AG).

## Komponenten a)

## 30 Polyurethan-Polyhamstoff-Dispersion 4)

In einem 10-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden unter Stickstoff 447 g eines Polyesterdiols auf Basis Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Neopentylglykol, Hexandiol (Molekulargewicht 1140 g/Mol), 32 g Neopentylglykol und 45 g Dimethylolpropionsäure eingewogen und nach Zugabe von 250 g N-Methylpyrrolidon gelöst  
 35 und bei 70°C homogenisiert. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, wird eine Mischung aus 182 g Desmodur W (Bayer AG) und 229 g Desmodur I (Bayer AG) auf einmal zugegeben. Durch die Exothermie steigt die Temperatur auf etwa 100°C an, es wird solange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht wird. Anschließend werden bei 50°C 17 g Triethylamin und 21,6 g Diisopropylethylamin als Neutralisationsmittel zugegeben und nach 10 Minuten in 1400 g destilliertem Wasser unter intensivem Rühren dispergiert. 5 Minuten nach dem Dispergieren wird eine Kettenverlängerungslösung aus 13,3 g Ethylendiamin, 15,1 g Diethylentriamin und 75 g Wasser in 15 Minuten zugegeben. Es wird bei  
 40 50°C solange gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Man erhält eine Polyurethan-Polyhamstoff-Dispersion 4) mit einem Feststoffgehalt von 36 Gew.-%, einer Viskosität von 20" (23°C, DIN 4 Auslaufbecher) und einem pH-Wert von 7,4.

## 45 Polyurethan-Polyhamstoff-Dispersion 5)

In einem 10-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden unter Stickstoff 1694 g eines Polyesterdiols auf Basis Adipinsäure, Hexandiol (Molekulargewicht 840 g/Mol), 70 g Trimethylolpropan und 300 g eines Natriumsulphonatgruppen enthaltenden Diols (Molekulargewicht 432 g/Mol) eingewogen und bei 90°C aufgeschmolzen und  
 50 nach Zugabe von 360 g N-Methylpyrrolidon homogenisiert. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, werden bei 80°C 1280 g Desmodur W (Bayer AG) und 233 g Desmodur H (Bayer AG) auf einmal zugegeben. Durch die Exothermie steigt die Temperatur auf etwa 120°C an, es wird solange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert leicht unterschritten wird. Anschließend werden bei 75°C als Kettenverlängerungsmittel 220 g Acetonazin zugegeben und nach 10 Minuten 4400 g, auf 60°C erwärmtes, destilliertes Wasser in 5 Minuten unter intensivem Rühren zugegeben. Es wird bei 50°C  
 55 solange gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Man erhält eine Polyurethan-Polyhamstoff-Dispersion 5) mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, einer Viskosität von 15" (23°C, DIN 4 Auslaufbecher) und einem pH-Wert von 6,8.

## Polyurethan-Polyhamstoff-Dispersion 6)

60 In einem 10-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden unter Stickstoff 447 g eines Polyesterdiols auf Basis Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Neopentylglykol, Hexandiol (Molekulargewicht 1140 g/Mol), 32 g Neopentylglykol und 45 g Dimethylolpropionsäure eingewogen und nach Zugabe von 250 g N-Methylpyrrolidon gelöst und bei 70°C homogenisiert. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, werden 452 g Desmodur W auf einmal zugegeben. Durch die Exothermie steigt die Temperatur auf etwa 100°C an, es wird solange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht wird. Anschließend werden bei 50°C 34 g Triethylamin als Neutralisationsmittel zugegeben und nach 10 Minuten in 1400 g destilliertem Wasser unter intensivem Rühren dispergiert. 5 Minuten nach dem Dispergieren wird eine Kettenverlängerungslösung aus 25 g Hydroxyethylcetylendiamin, 15,1 g Diethylentriamin und 75 g Wasser in

15 Minuten zugegeben. Es wird bei 50°C solange gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Man erhält eine Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion 6) mit einem Feststoffgehalt von 37 Gew.-%, einer Viskosität von 15" (23°C, DIN 4 Auslaufbecher) und einem pH-Wert von 7,7.

#### Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion 7)

In einem 10-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden unter Stickstoff 508 g eines Polyesterdiols auf Basis Adipinsäure, Hexandiol (Molekulargewicht 840 g/Mol), 59 g Neopentylglykol, 22 g eines monohydroxyfunktionellen hydrophilen Polyethers (Polyether LB25, MG 2250, Bayer AG) und 55,6 g Dimethylolpropionsäure eingewogen, bei 75°C aufgeschmolzen und nach Zugabe von 450 g N-Methylpyrrolidon homogenisiert. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, werden bei 75°C 201 g Diisocyanatodiphenylmethan und 416 g Desmodur W nacheinander schnell zugegeben. Durch die Exothermie steigt die Temperatur auf etwa 110°C an, es wird solange bei 100°C gerührt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht ist. Nach Abkühlen auf 70°C wird eine Neutralisationsmischung aus 20 g Polyether LB25, 45 g Triethylamin und 110 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 10 Minuten homogenisiert. Anschließend wird in auf 30°C 1600 g erwärmtes, destilliertes Wasser in 5 bis 10 Minuten unter intensivem Rühren dispergiert. Anschließend werden als Kettenverlängerungsmittel 223 g Wasser, 36 g Hydroxyethylethylendiamin, 10 g Diethylentriamin und 8 g Hydrazinhydrat in 10 Minuten zugegeben bei 50°C solange gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Man erhält eine Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion 7) mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-%, einer Viskosität von 25" (23°C, DIN 4 Auslaufbecher) und einem pH-Wert von 8,0.

#### Anwendungsbeispiel A)

In einem Labordissolver wird eine Spachtelmasse aus 100 g Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion 4), 10 g einer Wasser/Butylglykol = 1 : 1 Mischung, 10 g Finntalk M 40 (Talkum für gute Schleifbarkeit, Finnminerals, Finnland), 75 g Westmin D 100 (Talkum für hohe Füllung), Westmin Minerals, Australien), 1,3 g Foamaster TCX (Entschäumer, Henkel, Deutschland), 50 g Mikhart 10 (Calciumcarbonat, Zuschlagextender, Provinciale, Frankreich), 10 g Zinkphosphat ZP10 (Korrosionsschutzpigment, Heubach, Deutschland) und zusätzlich 30 g Finntalk als zusätzlich, variable Zusatzmenge zur Einstellung der Spachtelkonsistenz, hergestellt. 100 g dieser ersten Komponente werden im Laborrührer mit 3,4 g Polyisocyanat 1) homogen vermischt.

Die so hergestellte erfindungsgemäße wäßrige reaktive Spachtelmasse wird bei Raumtemperatur in einer Schichtdicke von ca. 1 mm auf ungeschliffene Karosseriebleche aufgezogen.

Folgende Prüfergebnisse wurden ermittelt:

- Spachtelkonsistenz<sup>1</sup>: gut
- Verziehbarkeit<sup>2</sup>: gut

- Schleifbarkeit<sup>3</sup>:

nach 30 Minuten 5  
nach 60 Minuten 4c  
nach 90 Minuten 1c  
nach 120 Minuten 0a

- Haftung<sup>4</sup>: sehr gut (nach 90 Minuten)

- Pendelhärte<sup>5</sup>:

nach 4 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 13"  
nach 24 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 24"  
nach 2 Stunden Trocknung bei 80°C: 78"

- Trocknungszeit<sup>6</sup>: 90 Minuten

- Potlife<sup>7</sup>: > 8 Stunden

- Verarbeitungszeit<sup>8</sup>: 30 Minuten

Die erfindungsgemäße wäßrige reaktive Spachtelmasse zeigt durchweg sehr gute Eigenschaften. Sie vereint ausgezeichnete Verarbeitbarkeit mit guter Trocknung und Schleifbarkeit, es wird eine schnelle Haftung erreicht, die Härte genügt den Anforderungen. Die Verarbeitungszeit ist ausgesprochen lang und genügt damit höchsten Anforderungen. Insbesondere die hohe Elastizität der Spachtelmassen ist bemerkenswert, ebenso die Tatsache, daß keinerlei Schrumpf zu beobachten ist. Die Spachtelmasse ist lichtecht.

<sup>1</sup>Die Beurteilung der Spachtelkonsistenz erfolgt nach folgende qualitativen Abstufung:  
Gut > zufriedenstellend > dick bzw. dünn > zu dick bzw. zu dünn.

<sup>2</sup>Die Beurteilung der Verziehbarkeit erfolgt nach folgender qualitativen Abstufung:  
Gut verziehbar > noch gut verziehbar > schwer verziehbar > nicht verziehbar.

<sup>3</sup>Die Beurteilung der Schleifbarkeit erfolgt wie folgt:

Die Schleifbarkeit selbst wird von sehr gut = 0 bis sehr schlecht = 5, mit den Zwischenabstufungen gut = 1, noch gut = 2, mäßig = 3, schlecht = 4, beurteilt.

Sehr wichtig ist auch die Zeit bis die gewünschte Schleifbarkeit erreicht ist, je kürzer die benötigte Zeit, umso besser. Das Erreichen einer guten Schleifbarkeit innerhalb einer Stunde bei Raumtemperaturaushärtung ist dabei insgesamt als sehr gut zu bewerten. Spachtelmassen, die bei Raumtemperatur länger als drei Stunden zum Erreichen einer guten Schleifbarkeit benötigen, sind insgesamt als weniger gut geeignet zu beurteilen.

Außerdem wird auch das Zusetzen des Schleifpapiers während des Schleifens beurteilt, dabei bedeutet a = setzt nicht zu (beste Bewertung), b = setzt etwas zu und c = setzt stark zu (schlechteste Bewertung).

<sup>4</sup>Die Haftung wird anhand der Dauer bis zum Erreichen einer guten Haftung beurteilt:

Haftung innerhalb von 2 Stunde: Sehr gut

Haftung innerhalb von 6 Stunden: Gut

Haftung innerhalb von 24 Stunden: noch akzeptabel

Dauer bis zum Erreichen einer guten Haftung mehr als 24 Stunden, bzw. überhaupt keine

5 Haftung: Schlecht

<sup>5</sup>Die Pendelhärte (DIN 53 157) wird an Filmen (250 µm naß) der Bindemittelkombination aus Komponente a) und Komponente b) nach Zugabe von 10 Gew.-% Butylglykol und Entschäumer durchgeführt, um vergleichbare Werte ohne Einfluß der Komponente c) zu erhalten. Dabei sind Pendelhärten von > 100" nach 24 Stunden Trocknung bei Raumtemperatur als sehr gut zu bezeichnen.

10 <sup>6</sup>Die Trocknungszeit wird an den Filmen entsprechend der Pendelhärtebestimmung, allerdings mit einer Naßfilmstärke von 500 µm gemessen. Angegeben ist die Zeit, bis einer Prüfung mit Finger keine Abdrücke mehr erkennbar sind (Fingertrocknung). Je schneller die Trocknung, umso besser die Eignung für Spachtelmassen.

<sup>7</sup>Als Potlife wurde die Zeitspanne definiert, bis die Spachtelmasse erkennbare Veränderungen zeigt, wie z. B. deutlicher Viskositätsanstieg, Klumpenbildung, Ausfällungen, Vernetzung.

15 <sup>8</sup>Als Verarbeitungszeit wird der Zeitraum angegeben, in dem die wäßrige reaktive Spachtelmasse sicher verarbeitbar ist und zu reproduzierbaren Ergebnissen führt. Häufig ist die tatsächliche Verarbeitungszeit länger, diese Zeit kann jedoch Schwankungen unterworfen sein, es können schon erste Veränderungen der Spachtelmasse, wie z. B. Hautbildung oder Veränderungen in den Applikationseigenschaften, wie z. B. eine weniger gute Verziehbarkeit, oder Veränderungen in den Endeigenschaften der applizierten Spachtelmassen, wie eine etwas verlängerte Zeit bis zum Erreichen einer guten Haftung auftreten. Trotz dieser beginnenden Veränderungen ist es häufig noch möglich, ausgehärtete Spachtelmassen mit guten Endeigenschaften nach Applikation und Aushärtung zu erhalten.

#### Anwendungsbeispiel B)

25 Anwendungsbeispiel A) mit Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion 4) wird wiederholt, wobei jedoch eine Mischung aus 1,8 g Polyisocyanat 1) und 1,8 g Polyisocyanat 3) eingesetzt wird.

Die so hergestellte erfindungsgemäße wäßrige reaktive Spachtelmasse wird bei Raumtemperatur in einer Schichtdicke von ca. 1 mm auf ungeschliffene Karosseriebleche aufgezogen.

Folgende Prüfergebnisse wurden ermittelt:

30

- Spachtelkonsistenz: gut
- Verziehbarkeit: gut
- Schleifbarkeit:

nach 30 Minuten 5

35

nach 60 Minuten 3a

nach 90 Minuten 1a

nach 120 Minuten 0a

- Haftung: sehr gut (nach 90 Minuten)

- Pendelhärte:

40

nach 4 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 26"

nach 24 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 62"

nach 2 Stunden Trocknung bei 80°C: 94"

Trocknungszeit: 100 Minuten

- Potlife: > 8 Stunden

45

- Verarbeitungszeit: 30 Minuten

Auch diese Spachtelmasse zeigt insgesamt gute Eigenschaften. Auch sie ist ohne Schrumpf, lichtecht und elastisch.

#### Anwendungsbeispiel C)

50

Anwendungsbeispiel A) wird wiederholt, wobei jedoch Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion 5) zusammen mit 3,8 Polyisocyanat 1) eingesetzt wird.

Die so hergestellte erfindungsgemäße wäßrige reaktive Spachtelmasse wird bei Raumtemperatur in einer Schichtdicke von ca. 1 mm auf ungeschliffene Karosseriebleche aufgezogen.

55 Folgende Prüfergebnisse wurden ermittelt:

- Spachtelkonsistenz: gut
- Verziehbarkeit: gut
- Schleifbarkeit:

60

nach 30 Minuten 5

nach 60 Minuten 4c

nach 90 Minuten 3c

nach 120 Minuten 0a

- Haftung: sehr gut (nach 90 Minuten)

65

- Lagerstabilitätsprüfung: Beurteilung der Spachtelkonsistenz der ersten Komponente bei Raumtemperaturlagerung:

nach 10 Tagen: in Ordnung

nach 30 Tagen: in Ordnung

- Pendelhärte:
- nach 4 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 22"
- nach 24 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 39"
- nach 2 Stunden Trocknung bei 80°C: 54"
- Trocknungszeit: 90 Minuten
- Potlife: > 8 Stunden
- Verarbeitungszeit: 25 Minuten

5

Auch diese Spachtelmasse zeigt insgesamt gute Eigenschaften. Auch sie ist ohne Schrumpf, lichteht und sehr elastisch.

10

#### Anwendungsbeispiel D)

Anwendungsbeispiel A) wird wiederholt, wobei jedoch Polyurethan-Polyhamstoff-Dispersion 6) zusammen mit 3,4 g Polyisocyanat 1) eingesetzt wird.

15

Die so hergestellte erfindungsgemäße wäßrige reaktive Spachtelmasse wird bei Raumtemperatur in einer Schichtdicke von ca. 1 mm auf ungeschliffene Karosseriebleche aufgezogen.

Folgende Prüfergebnisse wurden ermittelt:

- Spachtelkonsistenz: gut
- Verziehbarkeitbarkeit: gut
- Schleifbarkeit:
- nach 30 Minuten 5
- nach 60 Minuten 2-3c
- nach 90 Minuten 1c
- nach 120 Minuten 0a
- Haftung: sehr gut (nach 105 Minuten)
- Pendelhärte:
- nach 4 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 19"
- nach 24 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 32"
- nach 2 Stunden Trocknung bei 80°C: 84"
- Trocknungszeit: 90 Minuten
- Potlife: > 8 Stunden
- Verarbeitungszeit: 20 Minuten

20

25

30

35

Auch diese Spachtelmasse zeigt insgesamt gute Eigenschaften. Auch sie ist ohne Schrumpf, lichteht und sehr elastisch.

#### Anwendungsbeispiel E)

Anwendungsbeispiel A) wird wiederholt, wobei jedoch Polyurethan-Polyhamstoff-Dispersion 7) zusammen mit 2,5 g Polyisocyanat 1) und 1 g Polyisocyanat 3) eingesetzt wird.

40

Die so hergestellte erfindungsgemäße wäßrige reaktive Spachtelmasse wird bei Raumtemperatur in einer Schichtdicke von ca. 1 mm auf ungeschliffene Karosseriebleche aufgezogen.

Folgende Prüfergebnisse wurden ermittelt:

45

- Spachtelkonsistenz: gut
- Verziehbarkeitbarkeit: gut
- Schleifbarkeit:
- nach 30 Minuten 5
- nach 60 Minuten 2c
- nach 90 Minuten 0a-b
- Haftung: sehr gut (nach 90 Minuten)
- Pendelhärte:
- nach 4 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 15"
- nach 24 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 52"
- nach 2 Stunden Trocknung bei 80°C: 90"
- Trocknungszeit: 90 Minuten
- Potlife: > 8 Stunden
- Verarbeitungszeit: 15 Minuten

50

55

60

Auch diese Spachtelmasse zeigt insgesamt gute Eigenschaften. Auch sie ist ohne Schrumpf und sehr elastisch.

#### Vergleichsbeispiel F)

Anwendungsbeispiel A) wird wiederholt, allerdings wird auf die Verwendung des Polyisocyanatvernetzers verzichtet. Folgende Prüfergebnisse wurden ermittelt:

65



- Spachtelkonsistenz: gut
- Verziehbarkeit: gut
- Schleifbarkeit:
- nach 30 Minuten 5
- 5 nach 45 Minuten 5
- nach 60 Minuten 5
- nach 75 Minuten 5
- nach 90 Minuten 5
- nach 120 Minuten 4d (Prüfung wurde abgebrochen)
- 10 - Pendelhärte:
- nach 4 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 12"
- nach 24 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 47"
- nach 2 Stunden Trocknung bei 80°C: 93"
- Trocknungszeit: 120 Minuten
- 15 - Potlife: 25 Minuten

Diese Spachtelmasse zeigt eine verlangsamte Trocknung, ein etwas kürzeres Potlife, vor allem aber deutliche Defizite in der Schleifbarkeit und ist so nicht praxisgerecht.

#### 20 Anwendungsbeispiel G)

Anwendungsbeispiel C) wird wiederholt, wobei jedoch neben 100 g Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion 5) 10 g einer Wasser/Butylglykol = 1 : 1 Mischung, 100 g Finntalk M 40, 150 g Schwerspat EWO (Sachtleben, Deutschland), 1,3 g Foamaster TCX, 50 g Mikhart 10, 10 g Titandioxid (Bayertitan R-KB-2, Bayer, Deutschland), 1,5 g Aerosil 200

25 (Degussa, Deutschland) und 20 g Zinkphosphat ZCP (Korrosionsschutzpigment, Heubach, Deutschland) hergestellt.

100 g dieser ersten Komponente werden im Laborrührer mit 3,8 g Polyisocyanat 1) homogen vermischt.

Die so hergestellte erfindungsgemäße wäßrige hochreaktive Spachtelmasse wird bei Raumtemperatur in einer Schichtdicke von ca. 1 mm auf ungeschliffene Karosseriebleche aufgezogen.

Folgende Prüfergebnisse wurden ermittelt:

- 30 - Spachtelkonsistenz: gut
- Verziehbarkeit: gut
- Schleifbarkeit:
- nach 30 Minuten 5
- 35 nach 60 Minuten 1b
- nach 75 Minuten 0
- Haftung: sehr gut (nach 60 Minuten)
- Pendelhärte:
- nach 4 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 22"
- 40 nach 24 Stunden Raumtemperaturtrocknung: 37"
- nach 2 Stunden Trocknung bei 80°C: 48"
- Trocknungszeit: 60 Minuten
- Potlife: > 8 Stunden
- Verarbeitungszeit: 5 Minuten

45 Auch diese Spachtelmasse zeigt insgesamt gute Eigenschaften. Sie ist sehr reaktiv, ohne Schrumpfung und sehr elastisch.

#### Patentansprüche

50 1. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

a) mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion und mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat.

55 2. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

a) mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungsprodukt aus

a1) mindestens einer Polyolkomponente,

a2) mindestens einer Di- und/oder Polyisocyanatkomponente,

60 a3) mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette

65 a4) mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktionellen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450,

wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht, und

b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat mit einer Viskosität von 10 bis

20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 1,5 bis 7,5.

3. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) und 2), bestehend aus

a) mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungsprodukt aus

a1) 35 bis 85 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente,

a2) 5 bis 50 Gew.-% mindestens einer Di- und/oder Polyisocyanatkomponente,

a3) 1,5 bis 10 Gew.-% mindestens mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette,

a4) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktionalen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450,

wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht, und

b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat mit einer Viskosität von 10 bis 10 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,15 bis 5,0,

wobei die Summe der %-Zahlen a1) bis a4) 100 beträgt.

4. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 3), bestehend aus

a) mindestens einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungsprodukt aus

a1) 40 bis 75 Gew.-% mindestens einer di- und/oder trifunktionellen Polyolkomponente auf Polyester- und/oder Polyetherbasis des Molekulargewichtes 750 bis 3000 g/Mol,

a2) 15 bis 45 Gew.-% mindestens einer Diisocyanatkomponente des Molekulargewichtes 168 bis 262,

a3) 1,5 bis 8,5 Gew.-% mindestens mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette,

a4) 1,5 bis 8 Gew.-% mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktionalen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 45,

wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht, und

b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat mit einer Viskosität von 10 bis 10 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,15 bis 5,0,

wobei die Summe der %-Zahlen a1) bis a4) 100 beträgt.

5. Wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

a) mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion,

b) mindestens einem, freie Isocyanatgruppen enthaltendem Polyisocyanat mit einer Viskosität von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 1,5 bis 7,5,

c) mindestens einem Pigment und/oder Füllstoff,

d) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzmittel,

e) gegebenenfalls weiteren in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren und

f) gegebenenfalls Wasser und/oder organischem Lösemittel,

wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Komponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Komponente c)) 1 : 1,3 bis 1 : 20 beträgt.

6. Wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

a) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion,

b) 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats mit einer Viskosität von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,0 bis 6,5,

c) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigment und/oder Füllstoffes,

d) 0 bis 3 Gew.-% Hilfsmittel, Zusatzmittel und/oder Additive,

e) 0 bis 50 Gew.-% weitere, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegende Oligomere bzw. Polymere und

f) 0 bis 20 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösemittel,

wobei die Summe aus a) bis f) 100 Gew.-% beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Komponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Komponente c)) 1 : 1,5 bis 1 : 15 beträgt.

7. Wäßrige reaktive Spachtelmassen, bestehend aus

a) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungsprodukt aus

a1) 35 bis 85 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente,

a2) 5 bis 50 Gew.-% mindestens einer Di- und/oder Polyisocyanatkomponente,

a3) 1,5 bis 10 Gew.-% mindestens mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette,

- a4) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktio-  
 nellen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450,  
 wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht,
- 5 b) 1 bis 9,8 Gew.-% mindestens eines, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats mit einer Viskosi-  
 tät von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,0 bis 6,5,
- c) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigment und/oder Füllstoffes,
- d) 0 bis 3 Gew.-% Hilfsmittel, Zusatzmittel und/oder Additive,
- e) 0 bis 50 Gew.-% weitere, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegende  
 10 Oligomere bzw. Polymere und
- f) 0 bis 20 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösemittel,  
 wobei die Summe aus a) bis f) 100 Gew.-% beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Kom-  
 ponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Kom-  
 ponente c)) 1 : 1,5 bis 1 : 15 beträgt.
8. Wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 7), bestehend aus
- 15 a) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion enthaltend das Umsetzungspro-  
 dukt aus
- a1) 40 bis 75 Gew.-% mindestens einer di- und/oder trifunktionellen Polyolkomponente auf Polyester  
 und/oder Polyetherbasis des Molekulargewichtes 750 bis 3000 g/Mol,
- 20 a2) 15 bis 45 Gew.-% mindestens einer Diisocyanatkomponente des Molekulargewichtes 168 bis 262,  
 a3) 1,5 bis 8,5 Gew.-% mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindungen mit mindestens  
 einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe  
 und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und gegebenenfalls einer hydrophi-  
 len, nichtionischen Verbindung, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat-  
 gruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette,
- 25 a4) 1,5 bis 8 Gew.-% mindestens einer von a1) bis a3) verschiedenen mono-, di- und/oder polyfunktio-  
 nellen niedermolekularen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 450,  
 wobei Komponente(n) a3) in solcher Menge eingesetzt werden, daß eine stabile Dispersion entsteht,
- a) 1 bis 9,8 Gew.-% mindestens eines, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats mit einer Viskosi-  
 tät von 10 bis 20 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,0 bis 6,5,
- 30 b) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigment und/oder Füllstoffes,
- c) 0 bis 3 Gew.-% Hilfsmittel, Zusatzmittel und/oder Additive,
- d) 0 bis 50 Gew.-% weitere, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegende  
 Oligomere bzw. Polymere und
- e) 0 bis 20 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösemittel,  
 35 wobei die Summe aus a) bis f) 100 Gew.-% beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Kom-  
 ponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Kom-  
 ponente c)) 1 : 1,5 bis 1 : 15 beträgt.
9. Wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5 bis 8), bestehend aus
- 40 a) 22 bis 38 Gew.-% mindestens einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion
- b) 1 bis 7,5 Gew.-% mindestens eines, freie Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats mit einer Viskosi-  
 tät von 10 bis 10 000 mPas/23°C und einer Funktionalität von 2,15 bis 5,0,
- c) 53 bis 75 Gew.-% mindestens eines Pigment und/oder Füllstoffes,
- d) 0 bis 2 Gew.-% Hilfsmittel, Zusatzmittel und/oder Additive,
- e) 0 bis 20 Gew.-% weitere, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegende  
 45 Oligomere bzw. Polymere und
- f) 0 bis 10 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösemittel,  
 wobei die Summe aus a) bis f) 100 Gew.-% beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (Feststoff aus Kom-  
 ponente a), aus Komponente b) und gegebenenfalls aus Komponente e)) zu Pigment/Füllstoff (Feststoff aus Kom-  
 ponente c)) 1 : 2,1 bis 1 : 10 beträgt.
- 50 10. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch  
 gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit  
 Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zu-  
 satzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorlie-  
 genden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt  
 55 organischem Lösemittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die min-  
 destens 85 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung  
 erforderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Kompo-  
 nente, die bis zu 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyiso-  
 cyanatvernetzer b), zu der erfindungsgemäßen Spachtelmasse homogen vermischt wird.
- 60 11. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch  
 gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit  
 Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zu-  
 satzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorlie-  
 genden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt  
 65 organischem Lösemittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die 90,2  
 bis 99,7 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung er-  
 forderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Komponente,  
 die 9,8 bis 0,3 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyisocyanat-

vernetzer b), zu der erfindungsgemäßen Spachtelmasse homogen vermischt wird.

12. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer isocyanatreaktive Gruppen enthaltenden Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) in einem geeigneten technischen Apparat eine Komponente, die 96 bis 99,5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, mit der für eine praxisgerechte Verarbeitung erforderlichen Konsistenz hergestellt wird, und diese dann direkt vor der Verarbeitung mit der zweiten Komponente, die 4 bis 0,5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Spachtelmasse ausmacht, nämlich mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b), zu der erfindungsgemäßen wäßrigen reaktiven Spachtelmasse homogen vermischt wird.

13. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen reaktiven Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einer Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion a) mit Pigment bzw. Pigmentgemischen, Füllstoffen bzw. Füllstoffgemischen c) gegebenenfalls Additiven, Hilfs- bzw. Zusatzmittel d), gegebenenfalls weiteren, gegebenenfalls in Form wäßriger Lösung, Dispersion bzw. Emulsion vorliegenden Oligomeren bzw. Polymeren e) gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt organischem Lösemittel und/oder Wasser f) und mindestens einem Polyisocyanatvernetzer b) die erfindungsgemäße Spachtelmasse in einem geeigneten technischen Apparat, unmittelbar vor der Verarbeitung der Spachtelmasse, hergestellt wird, und diese dann gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser und/oder organischem Lösemittel auf die erforderliche Verarbeitungskonsistenz eingestellt wird.

14. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß durch Umsetzung von hydrophilen Polyethern mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten unter Einsatz geeigneter Katalysatoren herstellbare, allophanathydrophilierte Polyisocyanate b) enthalten sind.

15. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat b) ein Hexamethylendiisocyanat-Polyisocyanat mit Iminooxadiazindionstruktureinheiten enthalten ist.

16. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat b) Nonantriisocyanat enthalten ist.

17. Wäßrige reaktive Spachtelmasse gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß Komponente c) zu maximal 10 Gew.-% bezogen auf Gesamtmenge an c) aus anorganischen, farbgebenden Pigmenten besteht.

18. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß hydrophile Gruppen enthaltende Verbindungen a3) teilweise oder vollständig in Polyolkomponenten a1) über Estergruppen in die Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen eingebaut sind.

19. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß niedrigviskose hydrophobe Polyisocyanate auf Basis Hexamethylendiisocyanat mit Isocyanurat-, Uretdion-, Allophanat- und/oder Urethanstruktureinheiten und/oder durch Umsetzung mit hydrophilen Polyethern hydrophil modifizierte Polyisocyanate auf Basis Hexamethylendiisocyanat als Polyisocyanat b) enthalten sind.

20. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) copolymerisat- bzw. polyacrylatmodifizierte Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen enthalten sind.

21. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen enthalten sind, deren Molekulargewicht  $M_w > 50\,000$  beträgt.

22. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente e) epoxifunktionelle Oligomere bzw. Polymere enthalten sind.

23. Wäßrige reaktive 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen für wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) und wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Verwendung lichtechter Komponenten a) und b) unter den für Spachtelmassen üblichen Anwendungsbedingungen zu lichtechten, verfärbungs- und abbaustabilen Spachtelmassen aushärten.

24. Wäßrige reaktive Spachtelmassen gemäß den Ansprüchen 5) bis 9), dadurch gekennzeichnet, das weniger als 5 Gew.-% flüchtiger organischer Substanzen enthalten sind.

25. Verwendung wäßriger reaktiver 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) in oder als wäßrige reaktive Spachtelmasse.

26. Verwendung wäßriger reaktiver 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) in oder als wäßrige reaktive Spachtelmassen für Holz, holzartige Untergründe und/oder Kork.

27. Verwendung wäßriger reaktiver 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) in oder als wäßrige reaktive Spachtelmassen für metallische Untergründe, Fahrzeugkarosserien und/oder Kunststoffe.

28. Verwendung wäßriger reaktiver 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) in oder als wäßrige reaktive Spachtelmassen für Marmor, Granit bzw. mineralische Untergründe.

29. Verwendung wäßriger reaktiver 2-Komponenten-Bindemittelkombinationen gemäß den Ansprüchen 1) bis 4) in oder zur Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen, glasfaserverstärkten Flächengebilden oder Gießharzen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Loose  
Translation  
of 198, 58, 802

**Aqueous reactive filler compositions (I)**

5 The invention relates to aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, processes for the preparation of aqueous reactive filler compositions based on aqueous reactive 2-component binder combinations and the use of such filler compositions.

10 Unsaturated polyester resins as binders for filler compositions have been known for a long time. However, such products comprise relatively large amounts of reactive, volatile solvents, preferably styrene, as copolymerizable monomers. There has been no lack of attempts to develop binders based on unsaturated polyesters which have such a low viscosity that they can accommodate the large amounts of filler substances characteristic of filler compositions and, in spite of low molecular weights, can be hardened with the aid of peroxides in the absence of  
15 copolymerizable monomers to give non-tacky filler compositions. An example which may be mentioned here is EP-A 154 924, in which polyesters based on unsaturated dicarboxylic acids, diols and allyl ethers which can be formulated to filler compositions without reactive volatile solvents are claimed. On account of the reactivity being too low or the curing being too slow for a number of applications,  
20 and because of the expensive preparation of the raw materials (high raw materials cost), these and similar systems have so far not been able to find acceptance in the market. Aqueous one-component filler compositions are likewise known, but such products do not have the required level of properties for many areas of application.

25 There is therefore still the object of providing raw materials or binder combinations for filler compositions which can be formulated in a stable manner without the use of reactive, volatile solvents and using the high to very high amounts of filler substances characteristic of filler compositions, and can be cured in times relevant in practice to give high-quality filler compositions which can also be used in very thick  
30 layers up into the centimetre range. Other important requirements of new binder combinations for filler compositions are a rapid sandability, a specific filling consistency which is absolutely essential for proper processing, a high hardness with

simultaneously adequate flexibility, a high filling power, a good adhesion to various substrates, a very good overpaintability with various paint systems, and good resistance properties.

- 5 Other important requirements of modern filler compositions are a lowest possible content of volatile organic substances (environment-friendliness), and a high variability (broad applicability), i.e. the possibility of being able to formulate, on the basis of suitable binder combinations by choice of corresponding raw materials, additives, filler substances and pigments, both very highly reactive filler  
10 compositions, with then a relatively short processing time, and also filler compositions with a longer processing time and nevertheless a good reactivity.

Surprisingly, it has now been found that aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions comprising  
15

- a) at least one copolymer present in an aqueous dispersion or emulsion and
- b) at least one polyisocyanate containing free isocyanate groups, are capable of meeting the abovementioned requirements.

- 20 The binder combinations according to the invention and the filler compositions prepared therefrom comprise only small amounts of volatile organic constituents and have a wide variability in respect of the reactivity. By suitable choice of the raw materials, it is furthermore possible to prepare light-fast filler compositions which show practically no yellowing or chalking or discoloration in the conventional areas  
25 of application of filler compositions.

The invention also provides aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions comprising

- 30 a) at least one copolymer, present in an aqueous dispersion and/or emulsion, comprising
- al) 35 to 95 wt.% of hardening monomers,



- 5
- a2) 0 to 50 wt.% of plasticizing monomers,
  - a3) 0 to 50 wt.% of hydroxy-functional monomers,
  - a4) 0 to 6 wt.% of acid-functional monomers, which can optionally be present in part or completely in the neutralized form,
  - a5) 0 to 25 wt.% of other monomers and
- b) at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 1.5 to 7.5,
- 10 the sum of the % figures of a1) to a5) being 100.

The invention preferably provides aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions according to claim 1 comprising

15

- a) at least one aqueous emulsion copolymer with a molecular weight of > 50,000 g/mol, comprising
    - a1) 40 to 90 wt.% of hardening monomers,
    - a2) 0 to 50 wt.% of plasticizing monomers,
    - 20 a3) 0 to 40 wt.% of hydroxy-functional monomers,
    - a4) 0.5 to 5 wt.% of acid-functional monomers, which can optionally be present in part or completely in the neutralized form,
    - a5) 0 to 15 wt.% of other monomers and
  - 25 b) at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6,
- the sum of the % figures of a1) to a5) being 100.

30 The invention particularly preferably provides aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions comprising

- 4 -

- 5 a) at least one emulsion copolymer which contains isocyanate-reactive groups and has a molecular weight of  $> 50,000$  g/mol, comprising
- a1) 50 to 85 wt.% of hardening monomers,
  - a2) 5 to 30 wt.% of plasticizing monomers,
  - a3) 2 to 30 wt.% of hydroxy-functional monomers,
  - a4) 1 to 4 wt.% of carboxyl- and/or carboxylate-functional monomers and
- 10 b) at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 10,000 mPas/23°C and a functionality of 2.4 to 5.5,
- the sum of the % figures of a1) to a5) being 100.

The aqueous reactive filler compositions according to the invention comprise

- 15 a) at least one copolymer present in an aqueous dispersion or emulsion,
- b) at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 1.5 to 7.5,
- 20 c) at least one pigment and/or filler,
- d) optionally auxiliary substances and additives,
- 25 e) optionally further oligomers or polymers present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
- f) optionally water and/or an organic solvent,

30 the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.3 to 1:20.

The invention also provides aqueous reactive filler compositions comprising

- a) 10 to 50 wt.% of at least one emulsion copolymer,
- 5 b) 1 to 15 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6,
- c) 40 to 90 wt.% of at least one pigment and/or filler,
- 10 d) 0 to 3 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,
- e) 0 to 50 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
- 15 f) 0 to 20 wt.% of water and/or organic solvents,

the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.5 to 1:15.

The invention also preferably provides aqueous reactive filler compositions comprising

- 25 a) 10 to 50 wt.% of at least one polymerized-in emulsion copolymer, comprising
  - al) 35 to 95 wt.% of hardening monomers,
  - a2) 0 to 50 wt.% of plasticizing monomers,
  - a3) 0 to 50 wt.% of hydroxy-functional monomers,
  - 30 a4) 0 to 6 wt.% of acid-functional monomers, which can optionally be present in part or completely in the neutralized form,
  - a5) 0 to 25 wt.% of other monomers and

- 5
- b) 1 to 9.8 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6,
  - c) 40 to 90 wt.% of at least one pigment and/or filler,
  - d) 0 to 3 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,
  - 10 e) 0 to 50 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
  - f) 0 to 20 wt.% of water and/or organic solvents,
- 15 the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.5 to 1:15.

20 The invention also particularly preferably provides aqueous reactive filler compositions comprising

- a) 10 to 50 wt.% of at least one polymerized-in emulsion copolymer of molecular weight > 25,000 g/mol, comprising
  - 25 a1) 40 to 90 wt.% of hardening monomers,
  - a2) 0 to 35 wt.% of plasticizing monomers,
  - a3) 0 to 29.5 wt.% of hydroxy-functional monomers,
  - a4) 0.5 to 5 wt.% of carboxyl- and/or carboxylate-functional monomers,
  - a5) 0 to 15 wt.% of other monomers and 1 to 9.8 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6,
- 30 b) 40 to 90 wt.% of at least one pigment and/or filler,

- 5
- c) 0 to 3 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,
  - d) 0 to 50 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
  - e) 0 to 20 wt.% of water and/or organic solvents,

10 the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.5 to 1:15.

15 The invention also especially preferably provides aqueous reactive filler compositions comprising

- 20
- a) 10 to 50 wt.% of at least one polymerized-in emulsion copolymer which contains isocyanate-reactive groups and has a molecular weight of > 50,000 g/mol, comprising
    - a1) 50 to 85 wt.% of hardening monomers,
    - a2) 5 to 30 wt.% of plasticizing monomers,
    - a3) 2 to 30 wt.% of hydroxy-functional monomers,
    - a4) 1 to 4 wt.% of carboxyl- and/or carboxylate-functional monomers and
  - b) 1 to 9.8 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2.4 to 5.5,
  - c) 40 to 90 wt.% of at least one pigment and/or filler,
  - d) 0 to 3 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,
- 30

- 8 -

e) 0 to 50 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and

f) 0 to 20 wt.% of water and/or organic solvents,

5

the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.5 to 1:15.

10 The invention furthermore especially preferably provides aqueous filler compositions comprising

a) 22 to 38 wt.% of at least one emulsion copolymer which contains isocyanate-reactive groups and has a molecular weight of > 50,000 g/mol,

15

b) 1 to 7.5 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 10,000 mPas/23°C and a functionality of 2.4 to 5.5,

20 c) 53 to 75 wt.% of at least one pigment and/or filler,

d) 0 to 2 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,

25 e) 0 to 20 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and

1) 0 to 10 wt.% of water and/or organic solvents,

30 the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:2.1 to 1:10.

The invention also provides a process for the preparation of reactive filler compositions, characterized in that a component which makes up at least 85 wt.% of the filler composition according to the invention is first prepared with the consistency required for processing appropriate in practice from at least one polymer

5 a) present as a dispersion or emulsion with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, and optionally up to 20 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) in

10 a suitable technical apparatus, and this is then mixed homogeneously, directly before use, with the second component, which makes up not more than 15 wt.% of the filler composition according to the invention, that is to say at least one polyisocyanate crosslinking agent b), to give the filler composition according to the invention.

15 The invention also provides a process for the preparation of reactive filler compositions, characterized in that a component which makes up 90.2 to 99 wt.% of the filler composition according to the invention is first prepared with the consistency required for processing appropriate in practice from at least one emulsion copolymer a) containing isocyanate-reactive groups with pigment or

20 pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, and optionally up to 20 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) in a suitable technical apparatus, and

25 this is then mixed homogeneously, directly before use, with the second component, which makes up 9.8 to 1 wt.% of the filler composition according to the invention, that is to say at least one polyisocyanate crosslinking agent b), to give the filler composition according to the invention.

30 The invention also provides a process for the preparation of reactive filler compositions, characterized in that the filler composition according to the invention is first prepared, directly before processing of the filler composition, from at least



one copolymer a) present as a dispersion or emulsion with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, optionally up to 10 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) and at least one polyisocyanate crosslinking agent b) in a suitable technical apparatus and this is then optionally adjusted to the required processing consistency by addition of water and/or an organic solvent.

10 The invention also provides the use of the reactive 2-component binder combinations according to the invention in or as aqueous reactive filler compositions.

The invention also provides the use of the reactive 2-component binder combinations according to the invention in or as aqueous reactive filler compositions for wood, woody substrates and/or cork.

15 The invention also provides the use of the reactive 2-component binder combinations according to the invention in or as aqueous reactive filler compositions for metallic substrates, vehicle bodies and/or plastics.

20 The invention also provides the use of the reactive 2-component binder combinations according to the invention in or as aqueous reactive filler compositions for marble, granite and mineral substrates.

25 Suitable polymers a) present in a dispersion or emulsion can be e.g. polyacrylate dispersions or emulsions, polyacrylate dispersions or emulsions containing vinylaromatics, vinyl ester, vinyl ether or vinyl chloride dispersions or emulsions, polyacrylate-polyester dispersions or emulsions, polyacrylate-polyurethane dispersions or emulsions, styrene-containing emulsions or dispersions, polymer-polyepoxide dispersions, dispersions based on optionally hydrophilized polyolefins, polymer-polyamide dispersions, polymer-amino resin dispersions, dispersions or

emulsions containing cellulose or cellulose derivatives, fluorine-containing aqueous dispersions or emulsions, dispersions or emulsions containing alkoxysilane or silicone groups, and mixtures of the dispersions mentioned and also other dispersions.

5

Suitable isocyanate-reactive groups can be e.g. hydroxyl, amino, thio, epoxy, ketimine, aldimine, anhydride, oxazolidine, amide or lactam groups, aspartic acid ester groups containing secondary amine functions, and phenol and carboxyl or carboxylate groups.

10

Polymers a) preferably contain hydroxyl groups and/or carboxyl groups as isocyanate-reactive groups, it being possible for the groups mentioned last also to be partly or completely in the neutralized form. Polymers without hydroxyl groups can also be employed.

15

Preferred polymers a) are polyacrylate dispersions, polyacrylate emulsions, styrene-containing polyacrylate dispersions or emulsions, polyacrylate-polyurethane dispersions or emulsions, vinyl ether or vinyl ester emulsions and polyacrylate-polyester dispersions or emulsions.

20

Copolymers a) prepared by the emulsion copolymerization process which contain at least 75, preferably 100 wt.% polymerized-in acrylic acid esters and/or methacrylic acid esters and/or vinylaromatics are especially preferred. Other copolymerizable monomers, oligomers or polymers, which can be present in amounts of up to 25 wt.%, are e.g. maleic acid mono- and bisesters, vinyl esters, vinyl ethers, allyl ethers, allyl esters, olefins, diolefins and polyolefins. The monomers and oligomers and polymers mentioned here are not intended to exclude the co-use of other copolymerizable monomers, oligomers or polymers which are not mentioned.

25

30

Monomers or oligomers or polymers with more than one copolymerizable double bond can also be co-used in the preparation of emulsion copolymers a).

Polymer resins a) are prepared by the methods known per se of free-radical polymerization, e.g. solution polymerization, emulsion polymerization and suspension polymerization. The process of free-radical emulsion polymerization in an aqueous medium is preferred. Continuous and discontinuous polymerization processes are possible. Of the possible discontinuous processes, feed processes are particularly preferred. In these, water, optionally together with portions or the total amount of emulsifier or surface-active substance and optionally with portions of the monomers and/or of polymers and optionally with portions of the initiator or of the initiator mixture, is initially introduced into the reaction vessel and heated to the reaction temperature. The monomers or the remainder of the monomers and the initiator or the initiator mixture or portions of the initiator or of the initiator mixture, optionally together with portions of the emulsifier or of the surface-active substance, are then metered in. If necessary, when the addition of the monomers has ended, a small amount of initiator can subsequently be added again, in order to achieve with certainty the desired, very high monomer conversion in the after-reaction phase.

The emulsion polymerization can be carried out by a one-stage or by a multi-stage polymerization process, wherein, in the multi-stage process, identical or different monomer mixtures in identical or different amounts and identical or different initiators and/or emulsifiers or initiator and/or emulsifier concentrations can be employed in each stage. With a multi-stage polymerization process it is possible to prepare e.g. core-shell morphologies, e.g. with a hard core and soft shell or vice versa or different contents of isocyanate-reactive groups in the core and shell. In the multi-stage procedure with core-shell morphology, the content of the core is 20 to 80, preferably 35 to 65 wt.%, based on the total solids content of the emulsion.

By this procedure it is possible, surprisingly, for a specific level of properties to be established for the applications in the aqueous reactive filler compositions according to the invention. In particular, it is possible to obtain filler compositions which have a particularly rapid sandability and an improved drying, in particular an improved surface-drying (drying properties directly after application).

5 In a preferred embodiment of the aqueous reactive filler compositions according to the invention, these therefore comprise emulsion copolymers with a core-shell structure prepared by a two-stage process, wherein the content of the core is 20 to 80, preferably 35 to 65 wt.%, and the core and shell comprise different percentage contents of isocyanate-reactive monomers and/or plasticizing monomers, and these differences are at least 100 wt.%, it also being possible for monomers to be contained exclusively in the core or exclusively in the shell in a polymerized-in form.

10 A build-up such that the polymer content of the core has a lower glass transition temperature than the polymer content of the shell, and the amount of isocyanate-reactive groups in the shell is at least twice that in the core is particularly preferred.

15 The emulsion polymers can also be prepared from other polymer dispersions, such as e.g. polyurethane dispersions, in the presence of polymeric emulsifiers. In this case, for example, an amount of 0 to 50%, based on the total solids content of the end product, of a polyurethane dispersion can be initially introduced into the reaction vessel, optionally together with emulsifiers, and an emulsion polymerization can be carried out in the presence thereof, as described above. The emulsion polymerization  
20 can also be carried out in the presence of other polymers present as a dispersion or solution in water, instead of in the presence of a polyurethane dispersion, such as e.g. polyacrylate secondary dispersions, polyacrylate emulsion polymers, dispersions containing vinylaromatics, vinyl esters, olefins or vinyl ethers, polyurethane-polyurea dispersions or polyester dispersions or solutions.

25 Suitable initiators can be water-soluble or water-insoluble substances or substance mixtures which form free radicals, these being employed in amounts of 0.025 to 3, preferably 0.1 to 0.75, particularly preferably 0.15 to 0.45 wt.%, based on the amount of monomer employed. Suitable initiators are e.g. hydrogen peroxide,  
30 benzoyl peroxide, cumene hydroperoxide, dibenzyl peroxydicarbonate, di-tert-butyl peroxide, tert-butyl hydroperoxide, tert-butyl peroctoate, ammonium peroxodisulfate, sodium peroxodisulfate, potassium peroxodisulfate, azoisobutyric

acid dinitrile, dibenzoyl peroxide, tert-butyl perpivalate and tert-butyl perbenzoate. In the case of redox systems, reducing agents, such as e.g. isoascorbic acid, ascorbic acid, sodium bisulfite, salts of hydroxymethanesulfinic acid and formamidine-sulfinic acid (Rongalit C), optionally also in combination with iron(II) sulfate and  
5 EDTA (Trilon B), are additionally employed. With these, polymerization reactions can also be carried out at lower temperatures.

The polymerization is usually carried out at temperatures from 30 to 95°C, preferably at 45 to 85°C.

10 Conventional regulators can be employed to regulate the molecular weight of the polymers, such as e.g. n- or tert-dodecylmercaptan. However, the co-use of such substances is not preferred. Polymers a) which are preferably employed contain no such substances.

15 The particle size can be influenced e.g. by the amount of emulsifier, emulsifier mixtures or surface-active substances employed. Emulsifiers are employed in amounts of 0.25 to 7.0, preferably 0.5 to 3.0, especially preferably 1.0 to 2.0 wt.%. The average particle size of the emulsion is between 10 and 600, preferably between  
20 30 and 180 nanometres, it also being possible for the emulsion to comprise particles of different sizes.

The emulsifiers or surface-active substances employed preferably comprise anionic and/or nonionic structural units. Anionic emulsifiers can be low molecular weight  
25 defined substances, and also oligomeric or polymeric substances or substance mixtures, which contain e.g. sulfonate, sulfate, carboxylate, phosphate or phosphonate groups as anionic groups. Emulsifiers which are particularly suitable are e.g. those which consist of long-chain alkyl or aryl radicals and a hydrophilic polyether chain based on ethylene oxide or ethylene oxide/propylene oxide and  
30 bonded to a hydroxyl groups, and additionally contain a sulfonate, sulfate, phosphonate or phosphate group. Ammonia, amines or sodium or potassium are suitable for converting the acid groups into salt groups. Suitable nonionic

emulsifiers, which are preferably employed in combination with ionic emulsifiers, are e.g. ethoxylated or ethoxylated/propoxylated fatty acids, ethoxylated or ethoxylated/propoxylated alkylphenols, ethoxylated or ethoxylated/propoxylated long-chain alcohols, such as e.g. stearyl alcohol, oleyl alcohol or lauryl alcohol, 5 ethoxylated or ethoxylated/propoxylated long-chain amines, such as e.g. stearylamine, and ethoxylated or ethoxylated/propoxylated abietic acid.

Further surface-active substances, such as e.g. polyvinyl alcohols, polyvinylpyrrolidone and polyacrylic acid salts, can also optionally be co-used. 10

The co-use of small amounts of organic solvents, such as e.g. butyl glycol, xylene, toluene, methoxypropyl acetate, methyl isobutyl ketone, methoxypropanol, butyl glycol acetate or N-methylpyrrolidone, is possible. Preferably, however, the copolymers according to the invention are prepared without the use of organic 15 solvents, so that the emulsions contain no volatile organic substances, apart from the neutralizing amines optionally added.

Suitable hardening monomers a1) for the preparation of the emulsion polymers according to the invention for filler compositions can be e.g.: 20 methacrylic acid esters with C1- to C6-alkyl side chains or cycloaliphatic or aromatic side groups, such as e.g. methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, iso-propyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, n-pentyl methacrylate, iso-pentyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, norbornyl methacrylate, isobornyl 25 methacrylate and phenyl methacrylate, vinylaromatics, such as e.g. styrene,  $\alpha$ -methylstyrene and vinyl toluene, and also acrylonitrile, methacrylonitrile, dimethyl maleate, diethyl maleate and mixtures of the monomers mentioned, optionally also with other hardening monomers.

30 Monomers a1) which are preferably used are methyl methacrylate, n-butyl methacrylate and styrene and mixtures thereof.

The emulsion copolymers employed for the preparation of the filler compositions according to the invention preferably comprise at least 40, particularly preferably at least 55 wt.% styrene, based on the total monomer amount of a1) to a5) employed, in a polymerized-in form.

5

It has been found, surprisingly, that filler compositions prepared in such a manner are distinguished by a particularly high hardness and a particularly rapid drying and sandability. This is surprising because polymers based on the same amounts, e.g. of methyl methacrylate, which have absolutely comparable molecular weights and comparable glass transition temperatures which can be determined mathematically and, on comparison of the drying of the pure emulsion polymers, show an equally rapid drying, are indeed likewise particularly suitable for the preparation of filler compositions but are inferior to the products based on styrene in respect of hardness, rapid drying and rapid sandability.

15

Suitable plasticizing monomers a2) for the preparation of the emulsion copolymers according to the invention for filler compositions can be e.g.:

acrylic acid esters, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, iso-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, iso-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, n-heptyl acrylate, nonyl acrylate, n-octyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, decyl acrylate, iso-decyl acrylate, dodecyl acrylate, lauryl acrylate, stearyl acrylate, norbornyl acrylate, methoxypolypropylene glycol acrylate, methoxypolyethylene glycol acrylate, isobornyl acrylate, oleyl acrylate and palmityl acrylate, methacrylic acid esters with C<sub>7</sub>- to C<sub>22</sub>-alkyl side chains, such as n-heptyl methacrylate, nonyl methacrylate, n-octyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, decyl methacrylate, iso-decyl methacrylate, dodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, stearyl methacrylate, methoxypolyethylene glycol methacrylate, methoxypolypropylene glycol methacrylate, oleyl methacrylate and palmityl methacrylate, and furthermore di-n-butyl maleate and mixture of the monomers mentioned, optionally also with other plasticizing monomers.

20  
25  
30



Monomers a2) which are preferably used are n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, ethyl acrylate and 2-ethylhexyl methacrylate.

5 Monomers which are designated plasticizing monomers here are substantially those which lead to homopolymers having a glass transition temperature below 0°C. Monomers which are designated hardening monomers here are substantially those of which the homopolymers have glass transition temperatures above 0°C.

10 Suitable hydroxy-functional monomers a3) for the preparation of the emulsion copolymers according to the invention for filler compositions can be e.g.: hydroxy-functional acrylic acid or methacrylic acid esters, such as hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxybutyl acrylate, hydroxybutyl methacrylate, polypropylene glycol monoacrylate, polypropylene glycol monomethacrylate, polyethylene glycol  
15 monoacrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, polyethylene glycol-polypropylene glycol monomethacrylate and polyethylene glycol-polypropylene glycol monoacrylate, reaction products of methacrylic acid or acrylic acid and Cardura E10 (glycidyl ester of versatic acid), reaction products of the monomers mentioned and also other hydroxy-functional copolymerizable monomers with  $\epsilon$ -  
20 caprolactone, and mixtures of the monomers mentioned, also with other hydroxy-functional monomers.

25 The hydroxyl group content of polymers a) is 0 to 8, preferably 0 to 5, particularly preferably 0.2 to 3.5 wt.%.

30 Suitable acid-functional monomers a4) for the preparation of the emulsion copolymers according to the invention for filler compositions can be e.g.: acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, crotonic acid, maleic acid monoalkyl esters, fumaric acid monoalkyl esters, itaconic acid and propylacrylic acid.

The term acid-functional monomers is also intended to include monomers with acid anhydride groups or with blocked acid groups or with potential acid groups.

5 Monomers a4) which are preferably used are carboxyl-functional monomers, in particular acrylic acid or methacrylic acid.

10 Acid groups, in particular carboxyl groups, in the emulsion copolymers employed for the preparation of the filler compositions according to the invention can be converted completely or partly into salt groups before, during or preferably after the polymerization. Neutralizing agents which are suitable for this are e.g. ammonia, triethylamine, dimethylethanolamine, N-methylmorpholine, dimethylisopropylamine, N-methyldiethanolamine, triethanolamine, aminomethyl-1-propanol, dimethylisopropanolamine, sodium hydroxide solution and potassium hydroxide solution. The use of ammonia, triethylamine, N-methylmorpholine and 15 dimethylisopropylamine is preferred. The preferred degree of neutralization is 20 to 110%, particularly preferably 35 to 75%, i.e. in this case 25 to 70% of the acid groups incorporated remain in the polymer as non-neutralized acid.

20 In the case of amounts of up to 1.5 wt.% carboxyl-functional monomers, these are preferably in the neutralized form to the extent of at least 50%.

Suitable other monomers a5) for the preparation of the emulsion copolymers according to the invention for filler compositions can be e.g.:

25 vinyl chloride, vinylidene chloride, N-methylolacrylamide, acrylamide, methacrylamide, N-methylolmethacrylamide, diacetone-acrylamide, glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, N-vinylpyrrolidone, acetoacetyethyl methacrylate, acetoacetyethyl acrylate, isocyanatoethyl methacrylate, N,N'-dimethylamino-methacrylate, vinyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyl ethers, allyl ethers, allyl esters, vinyl 30 esters, vinyl acetate and vinyl butyrate.

Other monomers a5) can also be oligomeric or polymeric substances with at least one copolymerizable group, and substances with more than one copolymerizable group, such as e.g. divinylbenzene, 1,6-hexanediol bisacrylic acid ester, trimethylolpropane trisacrylic acid ester, ethoxylated bisphenol A dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, dicyclopentadienyl methacrylate, trimethylolpropane-diallyl ether, butadiene, cyclooctatetraene, polybutadienes, reaction products of polyesters or polyethers or polyepoxides with methacrylic acid and/or acrylic acid and reaction products of polyisocyanates with hydroxyethyl acrylate and/or hydroxyethyl methacrylate and/or hydroxypropyl acrylate and/or hydroxypropyl methacrylate and/or hydroxybutyl acrylate and/or hydroxybutyl methacrylate.

The choice of monomers a1) to a5) here is such that stable emulsions are formed.

The emulsion copolymers have molecular weights of preferably  $> 25,000$  g/mol, particularly preferably  $> 50,000$  g/mol. All the molecular weights stated are weight-average. The molecular weights can be determined e.g. by gel permeation chromatography.

To achieve particular properties, it is also possible to employ polymer mixtures of emulsion copolymers with and without isocyanate-reactive groups, in particular also emulsion copolymers without hydroxyl groups.

Especially preferred emulsion copolymers a) have a solids content of 30 to 55%, a viscosity of 10 to 5,000 mPas/23°C, an acid number of 5 to 30 mg KOH/g, based on a solids content of 100%, a hydroxyl group content of 0.2 to 3.5 wt.%, based on a solids content of 100%, and a pH of 5.5 to 9, and comprise, in an incorporated form

- a1) 50 to 85 wt.% styrene, methyl methacrylate and/or butyl methacrylate, the copolymers comprising at least 40, preferably at least 55 wt.% styrene,
- a2) 5 to 30 wt.% n-butyl acrylate, ethyl acrylate and/or 2-ethylhexyl acrylate,

- a3) 2 to 30 wt.% hydroxypropyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate and/or hydroxyethyl acrylate,
- a4) 1 to 4 wt.% acrylic acid and/or methacrylic acid, wherein at amounts of up to 1.5 wt.% these are present in the neutralized form to the extent of at least 50%, the sum of the % figures of a1) to a4) being 100, and wherein 1.0 to 2.0 wt.%, based on the total amount of monomers, of emulsifier or emulsifier mixtures and 0.15 to 0.45 wt.%, based on the total amount of monomers, of initiator or initiator mixtures is employed.

Suitable polyisocyanates b) are polyisocyanates with free isocyanate groups based on aliphatic, cycloaliphatic, aromatic-aliphatic and/or aromatic mono- di- and/or triisocyanates. The polyisocyanates in general have a viscosity at 23°C of 10 to 20,000, preferably 10 to 10,000 mPas. If necessary, the polyisocyanates can be employed as a mixture with small amount of inert solvents, in order to lower the viscosity to a value within the range mentioned.

Suitable monomeric isocyanates for the preparation of polyisocyanates b) are e.g. 1,6-hexamethylene-diisocyanate, 1,4-butane-diisocyanate, isophorone-diisocyanate, bis-(4-iso-cyanato-cyclohexyl)methane, 1,4-bis-isocyanatocyclohexane, 2,4- and/or 2,6-toluylene-diisocyanate, hexahydro-4- and/or 2,6-toluylene-diisocyanate, xylylene-diisocyanate, m- and p-tetramethylxylylene-diisocyanate, 1,3- or 1,4-bis-(2-isocyanatoethyl)cyclohexane, bis-(2-isocyanatophenyl)methane, bis-(4-isocyanatophenyl)-methane, nonane-triisocyanate, 1,5-diisocyanato-2,2-dimethylpentane, 2,2,4- or 2,4,4-trimethyl-1,6-diisocyanatohexane, 1,10-diisocyanatodecane, hexahydroxylylene-diisocyanate, tetramethylxylylene-diisocyanate, 4,(3)-Isocyanatomethylcyclohexylisocyanate, butane-isocyanate, phenyl isocyanate, stearyl isocyanate and other isocyanates, such as are described e.g. in "Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]" Houben-Weyl, vol. 14/2, 4th edition, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, p. 61-70. Mixtures of the isocyanates mentioned and also other isocyanates can also be employed. Preferred diisocyanates are hexamethylene-diisocyanate, isophorone-

diisocyanate and/or toluylene diisocyanate, and the preferred triisocyanate is nonane-triisocyanate.

5 Suitable polyisocyanates are prepared by methods known from the literature from the diisocyanates and/or triisocyanates mentioned or also from other diisocyanates and/or triisocyanates, optionally co-using mono- and/or triisocyanates or co-using monoalcohols, diols and/or polyols, and have e.g. isocyanurate, biuret, allophanate, iminooxadiazinedione, carbodiimide, uretdione, urethane and/or urea structural units. Polyisocyanates with more than 65% aliphatic and/or cycloaliphatically  
10 bonded isocyanate end groups and isocyanurate, allophanate, iminooxadiazinedione and/or urethane structural units are preferably employed. Especially preferred polyisocyanates contain as isocyanate units, optionally in addition to other, as a rule hydroxy-functional units, hexamethylene-diisocyanate, mixtures of hexamethylene-diisocyanate and isophorone-diisocyanate or isophorone-diisocyanate as the starting  
15 material.

The diisocyanates used for the preparation of the polyisocyanates can in principle also be employed directly as polyisocyanate b), but this is not preferred.

20 Polyisocyanate components b) can be employed as hydrophobic polyisocyanates, that is to say as polyisocyanates containing no hydrophilic structural units which assist or allow the dispersion operation. In this case, preferably polyisocyanates with viscosities of < 1,500, especially preferably with viscosities of < 500 mPas/23°C are employed. This ensures good mixing with the reaction partners, even under low  
25 shear forces. If the intrinsic viscosity of the hydrophobic polyisocyanates is not in the preferred viscosity range, this is preferably established by addition of suitable diluents.

30 Preferred hydrophobic polyisocyanate components b) are e.g. low-viscosity hexamethylene-diisocyanate trimers, such as e.g. Desmodur® VP LS 2025/1 (Bayer AG), low-viscosity hexamethylene-diisocyanate polyisocyanates with uretdione and/or allophanate and/or trimer structural units, such as e.g. Desmodur® N 3400

(Bayer AG) and Desmodur VP LS 2102 (Bayer AG), and in particular nonane-triisocyanate.

Polyisocyanate components b) can also be employed as hydrophilic polyisocyanates.

5 Hydrophilization is possible e.g. by reaction of the polyisocyanates with a deficit of hydrophilizing polyether-alcohols, e.g. based on ethylene oxide or ethylene oxide/propylene oxide, which contain one or two isocyanate-reactive groups, preferably hydroxyl groups. The preparation of such hydrophilized polyisocyanates is described, for example, in EP-A 540 985.

10

Hydrophilization by means of the polyethers described above by reaction of a deficit of these polyethers, using suitable catalysts, such as e.g. zinc(II) 2-ethyl-1-hexanoate, with polyisocyanates, in particular polyisocyanates with isocyanurate, biuret, urethane and/or iminooxadiazinedione structural units, to form hydrophilizing  
15 allophanate structural units ("allophanate hydrophilization") is also possible. By this allophanate hydrophilization it is possible e.g. to hydrophilize two triply isocyanate-functional isocyanurate structural units by means of one polyether molecule. Such products are distinguished e.g. in that because of the special preparation process and the special structure of the hydrophilic groups, a particularly effective  
20 hydrophilization and furthermore an increased functionality is present.

It has been found that corresponding polyisocyanate components b) allow the preparation of filler compositions according to the invention with a particularly high level of properties, in particular in respect of hardness, sandability, resistance  
25 properties and adhesion. Such polyisocyanates b) modified by allophanate hydrophilization are therefore especially preferably employed.

Hydrophilization by addition of external emulsifiers of an ionic and/or nonionic nature to the polyisocyanates is also possible.

30

The use of polyisocyanates ionically hydrophilized internally, which can be obtained e.g. by reaction of polyisocyanates with optionally neutralized acids containing hydroxyl or amino groups, is also possible.

5     The use of polyisocyanates which have undergone both a hydrophilic and a hydrophobic modification, e.g. by reaction with long-chain monoalcohols, is also possible.

10    The use of polyisocyanates or polyisocyanate mixtures which have been hydrophilized by various of the modifications mentioned and also other modifications is also possible.

15    If necessary, the incorporation of hydrophilic polyisocyanates for the preparation of the filler compositions according to the invention can also be optimized by lowering the viscosity by means of addition of organic diluents.

20    Depending on the profile of requirements, both polyisocyanates hydrophilized to a low degree, that is to say with less than 5 wt.% hydrophilic groups, and normally hydrophilized, that is to say with 5 to 20 wt.% hydrophilic groups, and highly hydrophilized polyisocyanates, that is to say with more than 20 wt.% hydrophilic groups, can be employed.

25    Mixtures of various polyisocyanates, e.g. mixtures of a hydrophobic and a hydrophilic polyisocyanate, or mixtures of polyisocyanates based on various diisocyanates, such as e.g. a mixture of a cycloaliphatic polyisocyanate and an aliphatic polyisocyanate, can also be employed.

30    In a preferred embodiment, polyisocyanates hydrophilized with polyether to a low degree or normally and based on hexamethylene-diisocyanate or isophorone-diisocyanate, optionally in a mixture with low-viscosity, hydrophobic polyisocyanates based on hexamethylene-diisocyanate, or in a mixture with nonane-triisocyanate, are employed.

5 The use of polyisocyanates hydrophilized via allophanate formation and based on hexamethylene-diisocyanate, optionally in a mixture with low-viscosity hexamethylene-diisocyanate trimers, such as e.g. Desmodur® VP LS 2025/1 (Bayer AG), or/and low-viscosity hexamethylene-diisocyanate polyisocyanates with uretdione and/or allophanate structural units, such as e.g. Desmodur® N 3400 (Bayer AG) or Desmodur® VP LS 2102 (Bayer AG), is especially preferred.

10 The use of optionally hydrophilically modified hexamethylene-diisocyanate polyisocyanates with iminooxadiazinedione structural units, optionally in combination with other polyisocyanates, is also especially preferred.

15 At least 0.5 equivalent of polyisocyanate b) is employed per equivalent of isocyanate-reactive groups in polymer a) and in optionally co-used component e). Preferably, 0.8 to 2.0, particularly preferably 1 to 1.4 equivalents of polyisocyanate b) are employed per equivalent of hydroxyl groups in polymer a). In the case where polymers without hydroxyl groups are used, polyisocyanate b) is used at least in an amount as if the polymer were to contain 1 wt.%, preferably 2 or more wt.% hydroxyl groups.

20 The functionalities of the polyisocyanates can in principle be chosen as desired. Suitable polyisocyanates are e.g. those with functionalities of 1.5 to 7.5, preferably 2.0 to 6.5, and particularly preferably 2.4 to 5.5.

25 Suitable components c) - pigments, fillers, extenders or colouring or other additives - can be e.g.:

30 talc, zinc oxides, zinc phosphates, barite, kaolin, silicon oxides, silicates, iron oxides, chromium oxides, titanium dioxides, other inorganic or also organic coloured pigments, micronized talc, chalk, calcium carbonate, dolomite, calcite, aluminium hydroxide, barium sulfate, aluminium silicates, magnesium silicates, feldspar, micaceous iron ore, glass fibres and glass beads.



Components c) which the compositions can preferably comprise are: a talc for good sandability, a talc for a high degree of filling, admixed extenders, such as calcium carbonate or barium sulfate, an anticorrosion pigment, such as e.g. zinc phosphate/zinc oxide for metallic substrates, and a colouring inorganic pigment, such as e.g. titanium dioxide.

The aqueous reactive filler compositions according to the invention can be optimized in respect of adhesion and sandability within wide limits by proper choice of the types and amounts of talc employed. Dolomite, calcite or barite give the filler a compact structure, which is very important e.g. for fine fillers. Barite flours (as far as possible with a low iron content) improve the deformability of the fillers. Colouring pigments which are preferably employed are inorganic pigments, such as e.g. Bayertitan rutile types, chromium oxide and/or Bayferrox® iron oxide types, in small amounts, preferably less than 10 wt.%, based on the total amount of components c).

In terms of amount, component(s) c) are the main component of the fillers according to the invention.

Based on the solids contents, the weight ratio of c) to all other components is 1.3 to 20:1, preferably 1.5 to 15:1, and especially preferably 2.1 to 10:1.

Suitable components d) - auxiliary substances, additional substances and additives - can be e.g.:

defoamers, flow auxiliaries, antisedimentation agents, catalysts, deaerating auxiliaries, stabilizers to prevent/reduce degradation by UV radiation or oxidative degradation, thickeners, rheology auxiliaries, thixotropic auxiliaries, wetting auxiliaries, dispersing auxiliaries, preservatives, flow auxiliaries, emulsifiers, protective colloids, antifoams, corrosion inhibitors, antifoatation agents and antiskinning agents.

Components d) which are preferably employed are e.g. antisedimentation agents, thickeners, wetting auxiliaries, defoamers and thixotropic auxiliaries.

Components e) which are optionally to be co-used can be e.g. oligomeric and/or  
5 polymeric products 100% present in dissolved form or in the form of optionally  
aqueous dispersions or emulsions, such as e.g. polyurethanes, polyurethane-polyureas,  
polyureas, polymers, acrylate copolymers, styrene-containing polymers, polyolefin  
resins, polybutadiene resins, polyesters, unsaturated polyesters, alkyd resins,  
10 polymers which are capable of oxidative crosslinking, products containing allyl  
ethers, cellulose and cellulose derivatives, melamine-aldehyde resins, urea resins,  
polyepoxides, products containing carbodiimide structures, polyamines, products  
containing thiol groups, reactive diluents with at least two isocyanate-reactive  
groups, such as e.g. liquid diols, triols, tetraols, amino alcohols, diamines or  
15 polyamines, in particular in the form of aspartic acid esters of reduced reactivity, e.g.  
obtainable by reaction of primary amines which are at least difunctional with maleic  
acid dialkyl esters, products with a plasticizing action, such as e.g. dibutyl phthalate  
or dioctyl phthalate, chlorinated rubber, polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol,  
polyvinyl esters, polyvinylpyrrolidone, products containing alkoxysilane structures,  
20 fluorine-containing products, substances containing blocked isocyanate groups,  
phenolic resins, carboxyl-functional polymers or oligomers, epoxy-functional  
polymers or oligomers, carbodiimide-functional oligomers or polymers, polyamide  
resins, silicone resins, water-glass and polymers or oligomers based on silicic acid  
esters, silica sols and silica gels.

25 By addition of components e), specific properties of the filler compositions  
according to the invention can be established, if this is necessary for particular  
requirements, such as e.g. high elasticity at low temperatures or long-term elasticity  
by co-using specific linear, aliphatic polyurethanes, e.g. for use on highly elastic  
30 plastics, high surface smoothness and a soil-repellent action by fluorine-containing  
substances, a very high crosslinking density by high-functionality, low molecular  
weight reactive diluents, two-phase systems or networks, wettability, optimization of  
the wet adhesion or adhesion of the filler composition to critical substrates by

polybutadiene resins, specific hydrophobicity by polyolefin resins, overpaintability, matting properties, rheological properties, processability, specific filler consistency and processing time.

5 Epoxy- and/or carbodiimide-functional oligomers or polymers can be added as components e) e.g. to react with carboxyl groups of copolymer component a) to form a second network in addition to the polyurethane or polyurethane-polyurea network. As a result, e.g. filler compositions with particularly high resistance properties and a very high hardness or crosslinking density can be obtained.

10

A suitable process for the preparation of reactive filler compositions is characterized in that a component which makes up at least 85 wt.% of the filler composition according to the invention is first prepared with the consistency required for processing appropriate in practice from at least one polymer a) present as a dispersion or emulsion with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, and optionally up to 20 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) in a suitable technical apparatus, and this is then mixed homogeneously, directly before use, with the second component, which makes up not more than 15 wt.% of the filler composition according to the invention, that is to say at least one polyisocyanate crosslinking agent b), to give the filler composition according to the invention.

20

25 Another suitable process for the preparation of reactive filler compositions is characterized in that a component which makes up 90.2 to 99 wt.% of the filler composition according to the invention is first prepared with the consistency required for processing appropriate in practice from at least one emulsion copolymer a) containing isocyanate-reactive groups with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, and optionally up

30

to 20 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) in a suitable technical apparatus, and this is then mixed homogeneously, directly before use, with the second component, which makes up 9.8 to 1 wt.% of the filler composition according to the invention, that is to say at least one polyisocyanate crosslinking agent b), to give the filler composition according to the invention.

Another suitable process for the preparation of reactive filler compositions is characterized in that a component which makes up 95.1 to 99 wt.% of the filler composition according to the invention is first prepared with the consistency required for processing appropriate in practice from at least one emulsion copolymer a) containing isocyanate-reactive groups with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, and optionally up to 10 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) in a suitable technical apparatus, and this is then mixed homogeneously, directly before use, with the second component, which makes up 4.9 to 1 wt.% of the filler composition according to the invention, that is to say at least one polyisocyanate crosslinking agent b), to give the filler composition according to the invention.

Another suitable process for the preparation of reactive filler compositions is characterized in that the filler composition according to the invention is first prepared, directly before use of the filler composition, from at least one polymer a) containing isocyanate-reactive groups and present as a dispersion or emulsion with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, optionally up to 10 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) and at least one polyisocyanate crosslinking agent b) in a suitable technical apparatus, and this is then optionally adjusted to the required processing consistency by addition of water and/or an organic solvent.

Components a), b), c), d) and e) can in principle be employed or added in any desired sequence during the preparation of the filler compositions according to the invention. The optimum process is to be determined in the individual case and  
5 depends e.g. on the particular profile of requirements of the filler and the reactivity of the individual raw materials.

By suitable choice of the raw materials and by the additives, filler substances and pigments, the aqueous reactive 2-component binder combinations according to the  
10 invention offer the possibility of preparation of both very highly reactive aqueous filler compositions with an exceptionally rapid sandability, with then a relatively short processing time, and aqueous filler composition with a relatively long processing time and nevertheless a good reactivity or sandability.

15 By suitable choice of the raw materials, such as e.g. preferably aliphatic polyisocyanates and suitable acrylic acid or methacrylic acid esters, it is also possible to prepare light-fast aqueous reactive filler compositions which show no discoloration, chalking or degradation phenomena under the conditions of the various applications of filler compositions.

20 With the filler compositions according to the invention it is thus possible to meet practically all conceivable profiles of requirements for filler compositions, including those which have not been mentioned by way of example here.

25 The filler compositions according to the invention comprise only small amounts of volatile organic substances. The content thereof is preferably less than 12, especially preferably less than 5 wt.%.

30 Suitable technical apparatuses for the preparation of the aqueous reactive filler compositions according to the invention can be e.g.: kneaders, mixers, such as e.g. planetary mixers or butterfly mixers, and dissolvers.

The aqueous reactive filler compositions according to the invention can be applied, for example, as knifing fillers, brushable fillers, pourable fillers or sprayable fillers.

5 Curing of the aqueous reactive filler compositions according to the invention can take place at 0 to 80°C, preferably at room temperature. Curing at higher temperatures or, in particular, with the use of IR driers or also by microwave driers is also possible.

10 The aqueous reactive 2-component binder combinations according to the invention are outstandingly suitable in or as aqueous reactive filler compositions or repair filler compositions e.g. for wood, woody substrates and/or cork, for metallic substrates, vehicle bodies and/or plastics, and for marble, granite, concrete and mineral substrates.

15 Filler compositions are used e.g. to reduce the absorption capacity of absorbent substrates, for filling and smoothing edges and surfaces, for filling up indentations, hollow spaces, pores, dents and scratches up to holes.

20 Car repair fillers thus allow e.g. flat and smooth surfaces to be re-established for subsequent painting, which usually comprises primer, filler and top coat(s).

25 Marble fillers thus allow, after filling up of indentations, hollow spaces and pores, cutting, sanding and polishing of the workpieces to smooth, high-quality marble components which can be used e.g. as floor, stair or window sill covering.

Wood fillers thus allow e.g. filling and smoothing of defects, knotholes etc. in wood or derived timber products, so that uniform, flat, high-quality painting can subsequently take place.

30 The aqueous reactive filler compositions according to the invention are distinguished by rapid drying and curing even in thick layers and processing times appropriate in practice, by a high hardness, by good adhesion, also on critical substrates, by good

resistance properties, by a very rapid and very good sandability, by a good processability, in particular deformability and a filler consistency appropriate in practice, by a high filling power, by the possibility of formulating light-fast filler compositions, and overall by a high variability.

5

Aqueous reactive filler compositions here are to be understood as aqueous filler compositions which comprise 2-component binder combinations and, in addition to at least one copolymer a), comprise at least one reactive crosslinking agent with free isocyanate groups b), and react to form a polyurethane or polyurethane-polyurea network. The binder combinations according to the invention for filler compositions and the filler compositions prepared with them have a limited pot life or a limited processing time. By choosing suitable raw materials in the preparation of a) or b) and by choosing the nature and amount in particular of component c) and also d) and optionally e), it is possible to match the reactivity and the pot life or processing time to the particular requirements. Exceptionally reactive systems and also systems with a longer processing time and nevertheless good reactivity can be prepared.

10  
15

The aqueous reactive 2-component binder combinations according to the invention and the aqueous reactive filler compositions prepared therefrom are also suitable for use in plugging compositions and as thick-layered fillers. The aqueous reactive 2-component binder combinations according to the invention are also suitable for use in or for the preparation of glass fibre-reinforced plastics or glass fibre-reinforced sheet-like structures or casting compositions.

20

**Examples****Components b):****Polyisocyanate 1)**

Allophanate-hydrophilized polyisocyanate 1) based on hexamethylene-diisocyanate:  
5 850 g of a hexamethylene-diisocyanate trimer (Desmodur® N 3300, Bayer AG) are initially introduced, under dry nitrogen and together with 0.05 g dibutyl phosphate (stabilizer) and 0.4 g zinc(II) 2-ethyl-1-hexanoate (allophanating catalyst), into a stirred vessel with a stirring, cooling and heating device at 100°C. 150 g of a polyethylene glycol monomethyl ether (Pluriol® A 500E, OH number 112 mg  
10 KOH/g, BASF AG) are then metered in within 40 minutes such that the reaction temperature does not exceed 105°C. After the end of the addition of the polyether, the mixture is stirred at 100°C for a further 2 to 3 hours until the isocyanate content of 15.9% corresponding theoretically to a complete allophanation is reached. The catalyst is then deactivated by addition of 0.1 g benzoyl chloride and the reaction  
15 mixture is cooled to room temperature. A water-dispersible, hydrophilized polyisocyanate with a viscosity of approx. 6,000 mPas/23°C, an isocyanate functionality of 4 and an isocyanate content of 15.9% is obtained.

**Polyisocyanate 2)**

20 Hydrophobic, low-viscosity polyisocyanate 2):  
4-Isocyanatomethyl-1,8-octane-diisocyanate (nonane-triisocyanate, Bayer AG), viscosity 12 mPas/23°C, isocyanate functionality 3, isocyanate content 50.1%.

**Polyisocyanate 3)**

25 Hydrophilic polyisocyanate 3):  
Hydrophilized polyisocyanate obtained by reaction of an isophorone-diisocyanate trimer with a polyether under urethanization conditions. Dissolved to 70% in methoxypropyl acetate/xylene, viscosity 500 mPas/23°C, isocyanate content 9.5% (Bayhydur® VP LS 2150/1, Bayer AG).

30

**Polyisocyanate 4)**

Hydrophobic, low-viscosity polyisocyanate 4):



Polyisocyanate based on hexamethylene-diisocyanate containing uretdione structural units. Viscosity 200 mPas/23°C, isocyanate functionality 2.4, isocyanate content 22.0% (Desmodur® N 3400, Bayer AG).

5     **Polyisocyanate 5)**

Hydrophobic polyisocyanate 5):

Hexamethylene-diisocyanate trimer with iminooxadiazinedione structural units. Viscosity 1,000 mPas/23°C, isocyanate content 23.3% (Desmodur® VP LS 2294, Bayer AG).

10

**Polyisocyanate 6)**

Hydrophilic polyisocyanate 6):

Hydrophilized polyisocyanate obtained by reaction of a hexamethylene-diisocyanate trimer with a polyether under urethanization conditions. Viscosity 3,000 mPas/23°C, isocyanate content 17.0% (Bayhydur® 3100, Bayer AG).

15

Components a):

**Example 7)**

(Emulsion copolymer 7):

20     880 g triply desalinated water and 9 g of an emulsifier with ionic and nonionic groups (Emulsifer 951, alkyl polyglycol ether-sulfate ammonium salt, Bayer AG) are weighed into a 3 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and flushed with nitrogen, and are heated to 75°C under a gentle stream of nitrogen. 0.35 g tert-butyl hydroperoxide, 0.88 g of a solution of 0.1 g iron(II) sulfate and 2.0 g

25     Trilon® B in 100 g water and a solution of 0.22 g Rongalit® C in 4.8 g water are then added in succession. From a monomer mixture of 31 g acrylic acid, 100 g n-butyl acrylate, 611 g styrene and 258 g hydroxypropyl methacrylate, 100 g are then metered in over a period of 5 minutes and the reaction mixture is stirred at 75°C for 30 minutes. The remaining 900 g of the monomer mixture are then metered in over a

30     period of 4 hours. In parallel with this, 2.64 g tert-butyl hydroperoxide and 6.8 g of the iron(II) sulfate/Trilon B solution in 232 g water, and 2.0 g Rongalit C and 8.8 g Emulsifier 951 in 232 g water are metered in. When the addition has ended, the

mixture is subsequently stirred at 75°C for 2 hours and cooled to 45°C, a solution of 14.9 g 25% aqueous ammonia in 25 g water is then added and the mixture is homogenized. After cooling to 40°C, the mixture is filtered. Emulsion copolymer 7) with a solids content of 43%, a viscosity at 23°C of 350 mPas and a pH of 8.3 is obtained. The hydroxyl group content of the solid is 2 wt.%.  
5

### Example 8

(Emulsion copolymer 8):

840 g triply desalinated water and 9.5 g of an emulsifier with ionic and nonionic groups (Emulsifer 951, Bayer AG) are weighed into a 3 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and flushed with nitrogen, and are heated to 75°C under a gentle stream of nitrogen. 0.35 g tert-butyl hydroperoxide, 0.88 g of a solution of 0.1 g iron(II) sulfate and 2.0 g Trilon B in 100 g water and a solution of 0.22 g Rongalit C in 4.8 g water are then added in succession. 100 g of a 1st monomer mixture of 19 g acrylic acid, 287 g n-butyl acrylate, 272 g styrene and 22 g hydroxypropyl methacrylate are then metered in over a period of 5 minutes and the reaction mixture is stirred at 75°C for 30 minutes. The remaining 500 g of the 1st monomer mixture are then metered in over a period of 135 minutes. Directly thereafter, a 2nd monomer mixture comprising 12 g acrylic acid, 238 g methyl methacrylate and 150 g hydroxypropyl methacrylate is metered in over a period of 105 minutes. In parallel with the addition of the 1st and 2nd monomer mixture, 2.64 g tert-butyl hydroperoxide and 6.8 g of the iron(II) sulfate/Trilon® B solution in 232 g water, and 2.0 g Rongalit C and 9.5 g Emulsifier 951 in 232 g water are metered in over a period of 4 hours. When the addition has ended, the mixture is subsequently stirred at 75°C for 2 hours and cooled to 45°C, a solution of 14.9 g 25% aqueous ammonia in 25 g water is then added and the mixture is homogenized. After cooling to 40°C, the mixture is filtered. Emulsion copolymer 8) with a solids content of 43%, a viscosity at 23°C of 1,000 mPas and a pH of 7.5 is obtained. The hydroxyl group content of the solid is 3 wt.%.  
10  
15  
20  
25  
30

**Example 9**

(Emulsion copolymer 9):

850 g triply desalinated water and 9.5 g of an emulsifier with ionic and nonionic groups (Emulsifer 951, Bayer AG) are weighed into a 3 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and flushed with nitrogen, and are heated to 75°C under a gentle stream of nitrogen. 0.35 g tert-butyl hydroperoxide, 0.88 g of a solution of 0.1 g iron(II) sulfate and 2.0 g Trilon B in 100 g water and a solution of 0.22 g Rongalit® C in 4.8 g water are then added in succession. From a monomer mixture of 31 g acrylic acid, 100 g n-butyl acrylate, 510 g styrene and 172 g hydroxypropyl methacrylate, 100 g are then metered in over a period of 5 minutes and the reaction mixture is stirred at 75°C for 30 minutes. The remaining 900 g of the monomer mixture are then metered in over a period of 4 hours. In parallel with this, 2.64 g tert-butyl hydroperoxide and 6.8 g of the iron(II) sulfate/Trilon® B solution in 232 g water, and 2.0 g Rongalit C and 9.5 g Emulsifier 951 in 232 g water are metered in. When the addition has ended, the mixture is subsequently stirred at 75°C for 2 hours and cooled to 45°C, a solution of 14.9 g 25% aqueous ammonia in 25 g water is then added and the mixture is homogenized. After cooling to 40°C, the mixture is filtered. Emulsion copolymer 9) with a solids content of 43%, a viscosity at 23°C of 280 mPas and a pH of 8.6 is obtained. The hydroxyl group content of the solid is 2 wt.%.

**Example 10**

(Emulsion copolymer 10):

800 g triply desalinated water and 9.5 g of an emulsifier with ionic and nonionic groups (Emulsifer 951, Bayer AG) are weighed into a 3 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and flushed with nitrogen, and are heated to 75°C under a gentle stream of nitrogen. 0.35 g tert-butyl hydroperoxide, 0.88 g of a solution of 0.1 g iron(II) sulfate and 2.0 g Trilon® B in 100 g water and a solution of 0.22 g Rongalit C in 4.8 g water are then added in succession. From a monomer mixture of 31 g acrylic acid, 287 g n-butyl acrylate, 596 g styrene and 86 g hydroxypropyl methacrylate, 100 g are then metered in over a period of 5 minutes and the reaction mixture is stirred at 75°C for 30 minutes. The remaining 900 g of

the monomer mixture are then metered in over a period of 4 hours. In parallel with this, 2.64 g tert-butyl hydroperoxide and 6.8 g of the iron(II) sulfate/Trilon® B solution in 232 g water, and 2.0 g Rongalit® C and 9.5 g Emulsifier 951 in 232 g water are metered in. When the addition has ended, the mixture is subsequently stirred at 75°C for 2 hours and cooled to 45°C, a mixture of 10.9 g 25% aqueous ammonia in 25 g water and 13 g triethylamine is then added and the mixture is homogenized. After cooling to 40°C, the mixture is filtered. Emulsion copolymer 10) with a solids content of 44%, a viscosity at 23°C of 550 mPas and a pH of 7.6 is obtained. The hydroxyl group content of the solid is 1 wt.%.  
10

### Example 11

(Emulsion copolymer 11):

900 g triply desalinated water and 9.5 g of an emulsifier with ionic and nonionic groups (Emulsifer 951, Bayer AG) are weighed into a 3 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and flushed with nitrogen, and are heated to 75°C under a gentle stream of nitrogen. 0.35 g tert-butyl hydroperoxide, 0.88 g of a solution of 0.1 g iron(II) sulfate and 2.0 g Trilon B in 100 g water and a solution of 0.22 g Rongalit® C in 4.8 g water are then added in succession. From a monomer mixture of 16 g acrylic acid, 224 g 2-ethylhexyl acrylate, 100 g n-butyl methacrylate, 305 g styrene, 200 g methyl methacrylate and 155 g hydroxyethyl methacrylate, 100 g are then metered in over a period of 5 minutes and the reaction mixture is stirred at 75°C for 30 minutes. The remaining 900 g of the monomer mixture are then metered in over a period of 4 hours. In parallel with this, 2.64 g tert-butyl hydroperoxide and 6.8 g of the iron(II) sulfate/Trilon® B solution in 232 g water, and 2.0 g Rongalit® C and 9.5 g Emulsifier 951 in 232 g water are metered in. When the addition has ended, the mixture is subsequently stirred at 75°C for 2 hours and cooled to 45°C, 26 g triethylamine are added and the mixture is homogenized. After cooling to 40°C, the mixture is filtered. Emulsion copolymer 11) with a solids content of 41%, a viscosity at 23°C of 120 mPas and a pH of 8.6 is obtained. The hydroxyl group content of the solid is 1 wt.%.  
30

**Example 12**

(Emulsion copolymer 12):

984 g triply desalinated water and 8.8 g of an emulsifier with ionic and nonionic groups (Emulsifer 951, Bayer AG) are weighed into a 3 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and flushed with nitrogen, and are heated to 75°C under a gentle stream of nitrogen. 0.39 g ammonium peroxodisulfate, dissolved in 5 g water, is then added. From a monomer mixture of 31 g acrylic acid, 287 g n-butyl acrylate, 510 g styrene and 172 g hydroxypropyl methacrylate, 100 g are then metered in over a period of 5 minutes and the reaction mixture is stirred at 75°C for 30 minutes. The remaining 900 g of the monomer mixture are then metered in over a period of 4 hours. In parallel with this, 2.94 g ammonium peroxodisulfate and 8.8 g Emulsifier 951, dissolved in 233 g water, are metered in. When the addition has ended, the mixture is subsequently stirred at 75°C for 2 hours and cooled to 45°C, a solution of 12.7 g 25% aqueous ammonia and 6.7 g dimethylethanolamine in 25 g water is then added and the mixture is homogenized. After cooling to 40°C, the mixture is filtered. Emulsion copolymer 12) with a solids content of 44%, a viscosity at 23°C of 150 mPas and a pH of 7.6 is obtained. The hydroxyl group content of the solid is 2 wt.%.

**Comparison example 13**

(Copolymer 13):

Example G from EP-A 358 979 was reworked. A very fine-particled aqueous secondary dispersion or aqueous polymer solution with a solids content of 27%, a viscosity of 6,000 mPas and a pH of 7.1 is obtained. The content of hydroxy-functional monomers is 30.6 wt.%, and the content of carboxy-functional monomers present in the neutralized form is 10 wt.%. The hydroxyl group content is 4.1 wt.%.

**Example 14**

(Emulsion copolymer 14)

880 g triply desalinated water and 9 g of an emulsifier with ionic and nonionic groups (Emulsifer 951, Bayer AG) are weighed into a 3 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and flushed with nitrogen, and are heated to

75°C under a gentle stream of nitrogen. 0.35 g tert-butyl hydroperoxide, 0.88 g of a solution of 0.1 g iron(II) sulfate and 2.0 g Trilon B in 100 g water and a solution of 0.22 g Rongalit® C in 4.8 g water are then added in succession. From a monomer mixture of 31 g acrylic acid, 327 g n-butyl acrylate and 642 g styrene, 100 g are then metered in over a period of 5 minutes and the reaction mixture is stirred at 75°C for 30 minutes. The remaining 900 g of the monomer mixture are then metered in over a period of 4 hours. In parallel with this, 2.64 g tert-butyl hydroperoxide and 6.8 g of the iron(II) sulfate/Trilon® B solution in 232 g water, and 2.0 g Rongalit® C and 8.8 g Emulsifier 951 in 232 g water are metered in. When the addition has ended, the mixture is subsequently stirred at 75°C for 2 hours, cooled to 40°C and filtered. Emulsion copolymer 14) with a solids content of 43%, a viscosity at 23°C of 90 mPas and a pH of 7.4 is obtained.

#### Example 15

(Emulsion copolymer 15)

880 g triply desalinated water and 9 g of an emulsifier with ionic and nonionic groups (Emulsifer 951, Bayer AG) are weighed into a 3 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and flushed with nitrogen, and are heated to 75°C under a gentle stream of nitrogen. 0.35 g tert-butyl hydroperoxide, 0.88 g of a solution of 0.1 g iron(II) sulfate and 2.0 g Trilon B in 100 g water and a solution of 0.22 g Rongalit® C in 4.8 g water are then added in succession. From a monomer mixture of 31 g acrylic acid, 287 g n-butyl acrylate, 172 g hydroxypropyl methacrylate, 100 g methyl methacrylate and 410 g styrene, 100 g are then metered in over a period of 5 minutes and the reaction mixture is stirred at 75°C for 30 minutes. The remaining 900 g of the monomer mixture are then metered in over a period of 4 hours. In parallel with this, 2.64 g tert-butyl hydroperoxide and 6.8 g of the iron(II) sulfate/Trilon® B solution in 242 g water, and 2.0 g Rongalit® C and 8.8 g Emulsifier 951 in 232 g water are metered in. When the addition has ended, the mixture is subsequently stirred at 75°C for 2 hours, cooled to 40°C and filtered. Emulsion copolymer 15) with a solids content of 43.2%, a viscosity at 23°C of 70 mPas and a pH of 7.8 is obtained. The hydroxyl group content of the solid is 2 wt.%.

**Comparison example 16**

(Polymer 16)

Example 1 from EP 841 352 was reworked. A fine-particled aqueous polyacrylate secondary dispersion with a solids content of 37%, a viscosity of 1,400 mPas and a  
5 pH of 7.5 is obtained. The content of hydroxy-functional monomers is 32.6 wt.%, and the content of carboxy-functional monomers, which are present in the neutralized form to the extent of approx. 50% is 5.3 wt.%. The hydroxyl group content is 4,0 wt.%.

10 **Comparison example 17**

(Polymer 17)

Polyester-polyacrylate secondary dispersion prepared according to EP 543 228 (Bayhydrol® VP LS 2290, Bayer AG) with a solids content of 44%, a viscosity of  
15 1,500 mPas and a pH of 8.0. The hydroxyl group content is 4.0 wt.%.

**Comparison example 18**

(Polymer 18)

A polymer secondary dispersion according to example 1 from EP-A 170 184 was reworked. A fine-particled aqueous secondary dispersion with a solids content of  
20 31% and a viscosity of 1,200 mPas is obtained.

**Use example A)**

A filler composition was prepared in a laboratory dissolver from 100 g emulsion copolymer 7), 10 g of a water/butyl glycol = 1:1 mixture, 10 g Finntalk® M 40 (talc  
25 for good sandability, Finnminerals, Finland), 75 g Westmin® D 100 (talc for high degree of filling, Westmin Minerals, Australia), 1.3 g Foamaster® TCX (defoamer, Henkel, Germany), 50 g Mikhart® 10 (calcium carbonate, admixed extender, Provenciale, France) 10 g zinc phosphate ZP10 (anticorrosion pigment, Heubach, Germany) and additionally 25 g Finntalk® as an additional variable amount added to  
30 adjust the filler consistency.

100 g of this first component are mixed homogeneously with 6 g polyisocyanate 1) in a laboratory stirrer.

5 The aqueous reactive filler composition 19) according to the invention thus prepared is drawn on to non-sanded vehicle body sheets at room temperature in a layer thickness of approx. 1 mm.

The following test results were determined:

- Filler consistency<sup>1</sup>: good
- Deformability<sup>2</sup>: good
- 10 - Sandability<sup>3</sup>: after 30 minutes 2a  
after 45 minutes 0a
- Adhesion<sup>4</sup>: very good (after 45 minutes)
- Pendulum hardness<sup>5</sup>: after 4 hours of drying at room temperature: 26"  
after 24 hours of drying at room temperature: 114"
- 15 after 2 hours of drying at 80°C: 143"
- Drying time<sup>6</sup>: 70 minutes
- Pot life<sup>7</sup>: >8 hours
- Processing time<sup>8</sup>: 12 minutes

20 The aqueous reactive filler composition according to the invention shows outstanding properties throughout. It combines good processability with rapid drying and a very rapid, good sandability, a very rapid adhesion is achieved, and the hardness and pot life also meet high requirements.

25 <sup>1</sup> The filler consistency is evaluated in accordance with the following qualitative grading: Good>satisfactory>thick or thin>too thick or too thin.

<sup>2</sup> The deformability is evaluated in accordance with the following qualitative grading: Readily deformable>still readily deformable>poorly deformable>not  
30 deformable.



<sup>3</sup> The sandability is evaluated as follows:

The sandability itself is evaluated from very good = 0 to very poor = 5, with the intermediate gradings good = 1, still good = 2, moderate = 3, poor = 4.

5 The time before the desired sandability is achieved is also very important, the shorter the time required the better. The achievement of a good sandability within one hour during curing at room temperature is to be evaluated overall as very good here. Filler compositions which require longer than three hours to achieve a good sandability are to be evaluated overall as unsuitable.

10

The blocking of the sanding paper during sanding is furthermore also evaluated, and here a = does not block (best evaluation), b = blocks somewhat and c = blocks severely (poorest evaluation).

15 <sup>4</sup> The adhesion is evaluated with the aid of the time taken to achieve a good adhesion.

Adhesion within 2 hours: Very good

Adhesion within 6 hours: Good

Adhesion within 24 hours: still acceptable

20 Time taken to achieve a good adhesion more than 24 hours, or no adhesion at all: Poor

25 <sup>5</sup> The Pendulum hardness (DIN 53157) is determined on films (250 µm wet) of the binder combination of component a) and component b) after addition of 10 wt.% butyl glycol and defoamer, in order to obtain values which can be compared without the influence of component c). Pendulum hardnesses of > 100" after 24 hours of drying at room temperature are to be described as very good.

30 <sup>6</sup> The drying time is measured on the films corresponding to the pendulum hardness determination, but with a wet film thickness of 500 µm. The time until no impressions are detectable in a test with the finger (finger drying) is stated. The faster the drying, the better the suitability for filler compositions.

5       <sup>7</sup> The pot life is defined as the period of time before a reactive aqueous 2-component binder combination of polymer a) and polyisocyanate b) shows detectable changes, such as e.g. a clear increase in viscosity, formation of lumps, precipitates or crosslinking.

10       <sup>8</sup> The processing time stated is the period of time within which the aqueous reactive filler composition can be processed reliably and leads to reproducible results. The actual processing time is often longer, but this time can be subject to variations, and first changes in the filler composition, such as e.g. skin formation, or changes in the application properties, such as e.g. a less good deformability, or changes in the end properties of the filler compositions applied, such as a somewhat longer time before a good adhesion is achieved, may already occur. In spite of these changes beginning, it is often still possible to obtain cured filler compositions with good end properties  
15       after application and curing.

**Use example B)**

20       The same amount of the first component (identical preparation with emulsion copolymer 7), with the only difference that the variable amount added of Finntalk® M 40 was reduced from 30 g to 20 g during the preparation) from use example A) is mixed homogeneously with 1.5 g polyisocyanate 2) in a laboratory stirrer and the mixture is applied as a filler as described above.

The following test results were determined:

- Filler consistency: good
- 25       - Deformability: good
- Sandability: after 30 minutes 0-1a  
                  after 45 minutes 0-1a  
                  after 60 minutes 0a
- Adhesion: very good (after 45 minutes)
- 30       - Storage stability test: Evaluation of the filler consistency of the first component with storage at room temperature  
                  after 10 days: OK

after 20 days: OK

after 30 days: OK

after 60 days: OK

after 90 days: OK

5

The aqueous reactive filler composition according to the invention also shows a good processability, very rapid sandability and adhesion.

**Use example C)**

10 The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that **emulsion copolymer 8)** is employed as the copolymer and the variable amount added of Finntalk® M 40 was reduced to 15 g during the preparation). 100 g of this first component thus obtained is mixed homogeneously with 4.2 g **polyisocyanate 1)** in a laboratory stirrer and the mixture  
15 is applied as a filler as described above.

The following test results were determined:

- Filler consistency: good

- Deformability: good

- Sandability: after 30 minutes 0-1a

20 after 45 minutes 0-1a

after 60 minutes 0a

- Adhesion: very good (after 45 minutes)

- Storage stability test: Evaluation of the filler consistency of the first component with storage at room temperature

25 after 10 days: OK

after 20 days: OK

after 30 days: OK

after 60 days: OK

after 90 days: OK

30

The aqueous reactive filler composition according to the invention also shows a good processability, very rapid sandability and adhesion.

**Use example D)**

The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that **emulsion copolymer 9)** is employed as the  
5 copolymer and 45 g are added as the variable amount added of Finntalk® M 40. 100 g of this first component thus obtained are mixed homogeneously with 3.87 g **polyisocyanate 1)** and the mixture is applied as a filler as described above.

The following test results were determined:

- Filler consistency: good
- 10 - Deformability: still readily deformable
- Sandability: after 30 minutes 0-1 a  
after 45 minutes 0a
- Adhesion: good
- Pendulum hardness: after 4 hours of drying at room temperature: 51"  
15 after 24 hours of drying at room temperature: 96"  
after 2 hours of drying at 80°C: 110"
- Drying time: 60 minutes
- Pot life: >4 hours
- Processing time: 5 minutes

20

This filler composition according to the invention is convincing above all due to a rapid drying and surface-drying, rapid hardness development and good sandability.

**Use example E)**

25 The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that **emulsion copolymer 10)** is employed as the copolymer and 20 g are added as the variable amount added of Finntalk® M 40. 100 g of this first component thus obtained are mixed homogeneously with 4.27 g **polyisocyanate 1)** and the mixture is applied as a filler as described above.

30 The following test results were determined:

- Filler consistency: good
- Deformability: readily deformable

- 45 -

- Sandability: after 30 minutes 5

after 45 minutes 0a

- Adhesion: good

- Pendulum hardness: after 4 hours of drying at room temperature: 13"

5 after 24 hours of drying at room temperature: 47"

after 2 hours of drying at 80°C: 116"

- Drying time: 70 minutes

- Pot life: >4 hours

- Processing time: 12 minutes

10

This filler composition according to the invention is convincing above all due to specific drying properties. It is readily processable and can be deformed for a relatively long period of time after drawing (approx. 30 minutes), and it dries thoroughly exceptionally rapidly after this delayed surface-drying.

15

**Use example F)**

The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that **emulsion copolymer 11)** is employed as the copolymer. 100 g of this first component thus obtained are mixed homogeneously with 4.27 g **polyisocyanate 1)** and the mixture is applied as a filler as described above.

20

The following test results were determined:

- Filler consistency: good

- Deformability: readily deformable

25 - Sandability: after 30 minutes 5

after 45 minutes 3a

after 60 minutes 1a

after 75 minutes 0a

- Drying time: 80 minutes

30 - Pot life: >8 hours

- Processing time: 10 minutes

This filler composition according to the invention is convincing above all due to a good processability and high elasticity.

**Comparison example G)**

5 The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that an equivalent amount of copolymer 16) is employed as the copolymer and 25 g are added as the variable amount added of Finntalk® M 40. 100 g of this first component thus obtained are mixed  
10 homogeneously with 8.8 g polyisocyanate 1) and the mixture is applied as a filler as described above.

The following test results were determined:

- Filler consistency: thick, after 1 day severely thickened
- Deformability: poorly deformable
- Sandability: after 60 minutes 5  
15 after 120 minutes 5  
after 180 minutes 5  
after 240 minutes 5  
after 300 minutes 5  
after 24 hours 2a-b, soft
- 20 - Drying time: 120 minutes

This filler composition dries slowly and is still not sandable to the required degree even after 24 hours of drying. It furthermore shows a very limited stability and a less  
25 good processability.

**Comparison example H)**

The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that an equivalent amount of copolymer 17) is employed as the copolymer and 25 g are added as the variable amount added of  
30 Finntalk® M 40. 100 g of this first component thus obtained are mixed homogeneously with 8.8 g polyisocyanate 1) and the mixture is applied as a filler as described above.

The following test results were determined:

- Filler consistency: thin
- Deformability: still readily deformable
- Sandability: after 60 minutes 5
- 5                   after 120 minutes 5
- after 180 minutes 5
- after 240 minutes 5
- after 300 minutes 5
- after 24 hours 2a-b, soft
- 10   - Drying time: 150 minutes

This filler composition dries slowly and is still not sandable to the required degree even after 24 hours of drying. It furthermore shows a processability which is overall less good.

15

**Comparison example I)**

The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that an equivalent amount of polymer 18) is employed as the copolymer and 25 g are added as the variable amount added of

20   Finntalk® M 40. 100 g of this first component thus obtained are mixed homogeneously with 8.8 g polyisocyanate 1) and the mixture is applied as a filler as described above.

The following test results were determined:

- Filler consistency: thin
- 25   - Deformability: still readily deformable
- Sandability: after 60 minutes 5
- after 120 minutes 5
- after 180 minutes 5
- after 240 minutes 4c
- 30               after 300 minutes 4a
- after 24 hours 2, somewhat soft
- Drying time: 150 minutes

This filler composition dries slowly and is still not sandable to the required degree even after 24 hours of drying. It furthermore shows a less good processability.

- 5 The same experiment was repeated, but without polyisocyanate 1), and instead with addition of 0.1% of a 10% cobalt siccative solution to accelerate the oxidative drying.

The following test results were determined:

- 10
  - Filler consistency: too thin
  - Deformability: poorly deformable
  - Sandability: after 60 minutes 5
  - after 120 minutes 5
  - after 180 minutes 5
- 15
  - after 240 minutes 3c
  - after 300 minutes 1a
  - after 24 hours 0a, somewhat soft, good adhesion
  - Drying time: 120 minutes

- 20 This filler composition now dries more rapidly, and the sandability is also achieved somewhat more rapidly, but is still substantially poorer than in the case of products according to the invention. Furthermore, the processability is overall poor. Polymer 18) is not suitable as a sole binder for high-quality filler compositions, but it can be co-used in minor amounts to improve adhesion properties.

## 25

**Use example J)**

A filler composition is prepared from 100 g **emulsion copolymer 15)** in a laboratory dissolver.

30 The aqueous, exceptionally reactive filler composition J) according to the invention thus prepared is prepared with 10 g of a water/butyl glycol = 1:1 mixture, 100 g Finntalk® M 40, 150 g barite EWG (Sachtleben, Germany), 1.3 g Foamaster® TCX, 50 g Mikhart 10, 10 g titanium dioxide (Bayertitan R-KB-2, Bayer, Germany), 1.5 g



Aerosil® 200 (Degussa, Germany) and 20 g zinc phosphate ZCP (anticorrosion pigment, Heubach, Germany).

5 100 g of this first component are mixed homogeneously with 3.3 g polyisocyanate 1) in a laboratory stirrer and the mixture is drawn on to a non-sanded vehicle body sheet at room temperature in a layer thickness of approx. 1 mm.

The following test results were determined:

- Filler consistency: good
- 10 - Deformability: good
- Sandability: after 30 minutes 0a
- Pendulum hardness: after 4 hours of drying at room temperature: 23"  
after 24 hours of drying at room temperature: 94"  
after 2 hours of drying at 80°C: 123"
- 15 - Drying time: 20 minutes
- Processing time: 6 minutes

20 The aqueous filler composition according to the invention is exceptionally reactive in this formulation, and it shows very rapid drying, very rapid sandability, a high hardness and good processability.

**Use example K)**

25 Use example J) is repeated, but emulsion polymer 7) is employed and 3.3 g polyisocyanate 1) and 2.1 g polyisocyanate 3) are used.

The aqueous, exceptionally reactive filler composition K) according to the invention thus prepared is drawn on to non-sanded vehicle body sheets at room temperature in a layer thickness of approx. 1 mm.

30 The following test results were determined:

- Filler consistency: good
- Deformability: good

- 50 -

- Sandability: after 20 minutes 0a
- Pendulum hardness: after 4 hours of drying at room temperature: 24"
  - after 24 hours of drying at room temperature: 103"
  - after 2 hours of drying at 80°C: 138"

- 5
- Drying time: 15 minutes
  - Processing time: 4 minutes

10 The aqueous filler composition according to the invention is exceptionally reactive in this formulation, and it shows very rapid drying, very rapid sandability, a high hardness and good processability.

**Comparison example L)**

A filler composition is prepared in accordance with use example J), but the addition of the polyisocyanate crosslinking agent is omitted.

15

The aqueous filler composition L) thus prepared is drawn on to non-sanded vehicle body sheets at room temperature in a layer thickness of approx. 1 mm.

The following test results were determined:

- 20
- Filler consistency: good
  - Deformability: good
  - Sandability: Cannot be determined, since the filler composition became detached from the sheet after approx. 50 minutes.
  - Processing time: 20 minutes

25

The aqueous filler composition without addition of a polyisocyanate crosslinking agent is unusable.

**Use example M)**

- 30
- Use example J) is repeated, but **emulsion polymer 7)** is employed and 3.5 g polyisocyanate 4) are used.

The aqueous, exceptionally reactive filler composition according to the invention thus prepared is drawn on to non-sanded vehicle body sheets at room temperature in a layer thickness of approx. 1 mm.

5 The following test results were determined:

- Filler consistency: good
- Deformability: good
- Sandability: after 30 minutes 1a  
after 45 minutes 0a

- 10 - Pendulum hardness: after 4 hours of drying at room temperature: 26"  
after 24 hours of drying at room temperature: 33"  
after 2 hours of drying at 80°C: 48"
- Drying time: 20 minutes
  - Processing time: 4 minutes

15

The aqueous filler composition according to the invention is exceptionally reactive in this formulation, and it shows very rapid drying, rapid sandability and good processability. In this formulation, it offers the possibility of very readily sandable filler compositions which nevertheless have a relatively low hardness and a very good elasticity, which may be advantageous e.g. for filling plastics.

20

**Use example N)**

The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that **emulsion copolymer 12)** is employed as the copolymer. 100 g of this first component thus obtained are mixed homogeneously with 4.3 g **polyisocyanate 6)** and the mixture is applied as a filler as described above.

25

The following test results were determined:

- 30
- Filler consistency: good
  - Deformability: readily deformable
  - Sandability: after 30 minutes 4a

after 45 minutes 2a

after 60 minutes 0a

- Adhesion: very good
- Pendulum hardness: after 4 hours of drying at room temperature: 15"  
5 after 24 hours of drying at room temperature: 49"  
after 2 hours of drying at 80°C: 115"
- Drying time: 60 minutes
- Pot life: >8 hours
- Processing time: 8 minutes

10

This filler composition according to the invention is convincing due to a good processability and high hardness.

15

By using polyisocyanate 6), the good sandability is not achieved quite so rapidly, but is still very good.

#### **Comparison example O)**

20

The first component of a filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that the copolymer from comparison example 13) is employed as the copolymer.

25

It is not possible to obtain a stable first component of a filler composition in this manner, since very severe thickening takes place immediately on mixing and during preparation of the first components. Mixing with a polyisocyanate component or application as a filler composition is no longer possible.

#### **Use example P)**

30

The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A), with the difference that emulsion copolymer 14) is employed as the copolymer and 40 g are added as the variable amount added of Finntalk® M 40. 100 g of this first component thus obtained are mixed homogeneously with 3.93 g polyisocyanate 1) and the mixture is applied as a filler as described above.

The following test results were determined:

- Filler consistency: good
- Deformability: readily deformable
- Sandability: after 30 minutes 3a
- 5                           after 45 minutes 2a
- after 60 minutes 0-1a
- after 75 minutes 0a
- Adhesion: very good (after 60 minutes)
- Pendulum hardness: after 4 hours of drying at room temperature: 27"
- 10                           after 24 hours of drying at room temperature: 47"
- after 2 hours of drying at 80°C: 79"
- Drying time: 60 minutes
- Processing time: 4 minutes
- Pot life: >6 hours

15

The filler composition according to the invention is convincing due to a very good processability and adhesion and good sandability.

**Use example Q)**

- 20   The first component of the filler composition is prepared in accordance with use example A) using **emulsion copolymer 7)**. 100 g of this first component thus obtained are mixed homogeneously with a mixture of 43.1 g polyisocyanate 1) and 2.1 g **polyisocyanate 5)** in a laboratory stirrer and the mixture is applied as a filler as described above.
- 25   The following test results were determined:
- Filler consistency: good
  - Deformability: good
  - Sandability: after 30 minutes 3a
  - after 45 minutes 2a
  - 30                           after 60 minutes 0a
  - Adhesion: good
  - Pendulum hardness: after 4 hours of drying at room temperature: 36"

- 54 -

after 24 hours of drying at room temperature: 128"

after 2 hours of drying at 80°C: 155"

- Drying time: 45 minutes

- Processing time: 8 minutes

5

The aqueous reactive filler composition according to the invention shows a good processability, rapid sandability, good adhesion and a very rapid hardness development as well as an exceptionally high final hardness.

**Patent claims**

1. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive  
filler compositions comprising
  - 5 a) at least one copolymer present in an aqueous dispersion or emulsion  
and
  - b) at least one polyisocyanate containing free isocyanate groups.
  
2. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive  
10 filler compositions according to claim 1), comprising
  - a) at least one copolymer, present in an aqueous dispersion and/or  
emulsion, comprising
    - 15 a1) 35 to 95 wt.% of hardening monomers,
    - a2) 0 to 50 wt.% of plasticizing monomers,
    - a3) 0 to 50 wt.% of hydroxy-functional monomers,
    - a4) 0 to 6 wt.% of acid-functional monomers, which can  
optionally be present in part or completely in the neutralized  
form,
    - a5) 0 to 25 wt.% of other monomers and
  - 20 b) at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and  
has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 1.5  
to 7.5, the sum of the % figures of a1) to a5) being 100.
  
3. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive  
25 filler compositions, according to claim 1), comprising
  - a) at least one aqueous emulsion copolymer with a molecular weight of  
> 50,000 g/mol comprising
    - 30 a1) 40 to 90 wt.% of hardening monomers,
    - a2) 0 to 50 wt.% of plasticizing monomers,
    - a3) 0 to 40 wt.% of hydroxy-functional monomers,

- a4) 0.5 to 5 wt.% of acid-functional monomers, which can optionally be present in part or completely in the neutralized form,
  - a5) 0 to 15 wt.% of other monomers and
  - 5 b) at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6, the sum of the % figures of a1) to a5) being 100.
  
- 4. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive

10 filler compositions, according to claims 1 to 3), comprising

  - a) at least one emulsion copolymer which contains isocyanate-reactive groups, comprising
    - a1) 50 to 85 wt.% of hardening monomers,
    - a2) 5 to 30 wt.% of plasticizing monomers,
    - 15 a3) 2 to 30 wt.% of hydroxy-functional monomers,
    - a4) 1 to 4 wt.% of carboxyl- and/or carboxylate-functional monomers and
  - b) at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 10,000 mPas/23°C and a functionality of 2.4
  - 20 to 5.5, the sum of the % figures of a1) to a5) being 100.
  
- 5. Aqueous reactive filler compositions comprising

  - a) at least one copolymer present in an aqueous dispersion or emulsion,
  - 25 b) at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 1.5 to 7.5,
  - c) at least one pigment and/or filler,
  - d) optionally auxiliary substances and additives,
  - 30 e) optionally further oligomers or polymers present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
  - f) optionally water and/or an organic solvent,



the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.3 to 1:20.

5

6. Aqueous reactive filler compositions according to claim 5), comprising

- a) 10 to 50 wt.% of at least one emulsion copolymer,
- 10 b) 1 to 15 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6,
- c) 40 to 90 wt.% of at least one pigment and/or filler,
- d) 0 to 3 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,
- 15 e) 0 to 50 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
- f) 0 to 20 wt.% of water and/or organic solvents,

20 the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.5 to 1:15.

7. Aqueous reactive filler compositions according to claim 5), comprising

- 25 a) 10 to 50 wt.% of at least polymerized-in one emulsion copolymer, comprising
  - a1) 35 to 95 wt.% of hardening monomers,
  - a2) 0 to 50 wt.% of plasticizing monomers,
  - a3) 0 to 50 wt.% of hydroxy-functional monomers,
  - 30 a4) 0 to 6 wt.% of acid-functional monomers, which can optionally be present in part or completely in the neutralized form,

- a5) 0 to 25 wt.% of other monomers and
- b) 1 to 9.8 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6,
- c) 40 to 90 wt.% of at least one pigment and/or filler,
- d) 0 to 3 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,
- e) 0 to 50 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
- f) 0 to 20 wt.% of water and/or organic solvents,

the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.5 to 1:15.

8. Aqueous reactive filler compositions according to claim 5), comprising

- a) 10 to 50 wt.% of at least one polymerized-in emulsion copolymer of molecular weight > 25,000 g/mol, comprising
- a1) 40 to 90 wt.% of hardening monomers,
- a2) 0 to 50 wt.% of plasticizing monomers,
- a3) 0 to 40 wt.% of hydroxy-functional monomers,
- a4) 0.5 to 5 wt.% of carboxyl- and/or carboxylate-functional monomers,
- a5) 0 to 15 wt.% of other monomers and
- b) 1 to 9.8 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6,
- c) 40 to 90 wt.% of at least one pigment and/or filler,
- d) 0 to 3 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,

- e) 0 to 50 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
- f) 0 to 20 wt.% of water and/or organic solvents,

5 the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.5 to 1:15.

9. Aqueous reactive filler compositions according to claim 5), comprising

10

- a) 10 to 50 wt.% of at least one polymerized-in emulsion copolymer which contains isocyanate-reactive groups and has a molecular weight of > 50,000 g/mol, comprising

15

- al) 50 to 85 wt.% of hardening monomers,
- a2) 5 to 30 wt.% of plasticizing monomers,
- a3) 2 to 30 wt.% of hydroxy-functional monomers,
- a4) 1 to 4 wt.% of carboxyl- and/or carboxylate-functional monomers and

20

- b) 1 to 9.8 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 20,000 mPas/23°C and a functionality of 2 to 6,

- c) 40 to 90 wt.% of at least one pigment and/or filler,
- d) 0 to 3 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,

25

- e) 0 to 50 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
- f) 0 to 20 wt.% of water and/or organic solvents,

30

the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:1.5 to 1:15.

10. Aqueous reactive filler compositions according to claim 5), comprising

- 5
- a) 22 to 38 wt.% of at least one emulsion copolymer which contains isocyanate-reactive groups and has a molecular weight of > 50,000 g/mol,
  - b) 1 to 7.5 wt.% of at least one polyisocyanate which contains free isocyanate groups and has a viscosity of 10 to 10,000 mPas/23°C and a functionality of 2.4 to 5.5,
  - c) 53 to 75 wt.% of at least one pigment and/or filler,
  - 10 d) 0 to 2 wt.% of auxiliary substances, additional substances and/or additives,
  - e) 0 to 20 wt.% of further oligomers or polymers optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion and
  - f) 0 to 10 wt.% of water and/or organic solvents,
- 15

the sum of a) to f) being 100 wt.% and the weight ratio of resin (solid from component a), from component b) and optionally from component e)) to pigment/filler (solid from component c)) being 1:2.1 to 1:10.

20 11. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, according to claims 1) to 4), and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that they comprise as polymer a) an emulsion copolymer which comprises polymerized-in styrene, as monomer a1), to the extent of at least 40 wt.%,  
25 based on the total solids content of polymer a).

12. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, according to claims 1) to 4), and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that they  
30 comprise as polymer a) an emulsion copolymer which comprises

- a) 50 to 85 wt.% styrene, methyl methacrylate and/or butyl methacrylate, the copolymer comprising at least 40 wt.% styrene,

- a2) 5 to 30 wt.% n-butyl acrylate, ethyl acrylate and/or 2-ethylhexyl acrylate,
- a3) 2 to 30 wt.% hydroxypropyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate and/or hydroxyethyl acrylate,
- 5 a4) 1 to 4 wt.% acrylic acid an/or methacrylic acid, in a polymerized-in form,

wherein at amounts of up to 1.5 wt.% a4) these are present in the neutralized form to the extent of at least 50%,

10 and wherein 1.0 to 2.0 wt.%, based on the total amount of monomers, of emulsifier or emulsifier mixtures and 0.15 to 0.45 wt.%, based on the total amount of monomers, of initiator or initiator mixtures is employed, the solids content being 30 to 55%, the viscosity 10 to 5,000 mPas/23°C, the acid number 5 to 30 mg KOH/g, based on a solids content of 100%, the hydroxyl

15 group content 0.2 to 3.5 wt.%, based on a solids content of 100%, and the pH 5.5 to 9, and the sum of the % figures of a1) to a4) being 100.

13. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, according to claims 1) to 4), and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that they

20 comprise low-viscosity hydrophobic polyisocyanates based on hexamethylene-diisocyanate with isocyanurate, uretdione, allophanate and/or urethane structural units and/or, as polyisocyanate b), polyisocyanates which are based on hexamethylene-diisocyanate and are hydrophilically modified

25 by reaction with hydrophilic polyethers.

14. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, according to claims 1) to 4), and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that they

30 comprise allophanate-hydrophilized polyisocyanates b) which can be prepared by reaction of hydrophilic polyethers with aliphatic and/or cycloaliphatic polyisocyanates employing suitable catalysts.

15. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, according to claims 1) to 4), and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that they comprise as polyisocyanate b) a hexamethylene-diisocyanate polyisocyanate with iminooxadiazinedione structural units.
16. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, according to claims 1) to 4), and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that they comprise as polyisocyanate b) nonane-triisocyanate.
17. Aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that component c) comprises inorganic colouring pigments to the extent of not more than 10 wt.%, based on the total amount of c).
18. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions according to claims 1) to 4) and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that the emulsion copolymer has a core/shell structure, the core content is 20 to 80 wt.% and the core and shell comprise different amounts of the isocyanate-reactive monomers and/or the plasticizing monomers, the differences in the amounts of these monomers in the core and shell being at least 100%.
19. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, according to claims 1) to 4), and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that they comprise as component e) epoxy- and/or carbodiimide-functional oligomers or polymers.
20. Process for the preparation of aqueous reactive filler compositions according to claim 1, characterized in that a component which makes up at least

85 wt.% of the filler composition according to the invention is first prepared with the consistency required for processing appropriate in practice from at least one polymer a) present as a dispersion or emulsion with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, and optionally up to 20 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) in a suitable technical apparatus, and this is then mixed homogeneously, directly before use, with the second component, which makes up not more than 15 wt.% of the filler composition according to the invention, that is to say at least one polyisocyanate crosslinking agent b), to give the aqueous reactive filler composition according to the invention.

21. Process for the preparation of aqueous reactive filler compositions according to claim 1, characterized in that a component which makes up 90.2 to 99 wt.% of the filler composition according to the invention is first prepared with the consistency required for processing appropriate in practice from at least one emulsion copolymer a) containing isocyanate-reactive groups with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, and optionally up to 20 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) in a suitable technical apparatus, and this is then mixed homogeneously, directly before use, with the second component, which makes up 9.8 to 1 wt.% of the filler composition according to the invention, that is to say at least one polyisocyanate crosslinking agent b), to give the aqueous reactive filler composition according to the invention.

22. Process for the preparation of aqueous reactive filler compositions according to claim 1, characterized in that the filler composition according to the

invention is first prepared, directly before use of the aqueous reactive filler composition, from at least one polymer a) present as a dispersion or emulsion with pigment or pigment mixtures, filler substances or filler substance mixtures c), optionally additives, auxiliary substances and additional substances d), optionally further oligomers or polymers e) optionally present in the form of an aqueous solution, dispersion or emulsion, optionally up to 10 wt.%, based on the total solids content, of an organic solvent and/or water f) and at least one polyisocyanate crosslinking agent b) in a suitable technical apparatus, and this is then optionally adjusted to the required processing consistency by addition of water and/or an organic solvent.

23. Aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, according to claims 1) to 4), and aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 10), characterized in that, by using light-fast components a) and b), they cure under the conventional application conditions for filler composition to give light-fast filler compositions which are stable to discoloration and degradation.
24. Aqueous reactive filler compositions according to claims 5) to 9), characterized in that they comprise less than 5 wt.% of volatile organic substances.
25. Use of aqueous reactive 2-component binder combinations according to claims 1) to 4) in or as aqueous reactive filler compositions for wood, woody substrates and/or cork.
26. Use of aqueous reactive 2-component binder combinations according to claims 1) to 4) in or as aqueous reactive filler compositions for metallic substrates, vehicle bodies and/or plastics.



- 65 -

27. Use of aqueous reactive 2-component binder combinations according to claims 1) to 4) in or as aqueous reactive filler compositions for marble, granite and mineral substrates.
- 5 28. Use of aqueous reactive 2-component binder combinations according to claims 1) to 4) in or for the preparation of glass fibre-reinforced plastics, glass fibre-reinforced sheet-like structures or casting resins.

**Aqueous reactive filler compositions (I)**

**Abstract**

The invention relates to aqueous reactive 2-component binder combinations for aqueous reactive filler compositions, processes for the preparation of aqueous reactive filler compositions based on aqueous reactive 2-component binder combinations and the use of such filler compositions.